
NYPL RESEARCH LIBRARIES
3 3433 06275193 2



ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

SEPTIÈME SÉRIE.

1900.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR MM.

BERTHELOT, MASCART, MOISSAN.

SEPTIÈME SÉRIE. — TOME XXI.

PARIS,

MASSON ET CIE, ÉDITEURS,

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE,

Boulevard Saint-Germain, 120

(en face de l'École de Médecine).

IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS,

Quai des Grands-Augustins, 55.

—

1900

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

RECHERCHES SUR L'ACTION DU SODAMMONIUM ET DU POTASSAMMONIUM SUR QUELQUES MÉTALLOIDES;

PAR M. CHARLES HUGOT.

INTRODUCTION.

Le sodium et le potassium, soumis à l'action de l'ammoniac liquide à basse température, fournissent un liquide rappelant le cuivre par son aspect à reflets mordorés et devenant de plus en plus bleu lorsque la quantité d'ammoniac augmente.

Gore (1) avait simplement constaté que les métaux alcalins se dissolvent dans le gaz ammoniac liquide. Il avait compris d'autres substances dans la liste des corps solubles dans ce liquide.

Weyl (2) avait cherché à déterminer la constitution du liquide obtenu. Le résultat de ses recherches est que le potassammonium et de sodammonium sont des liquides. Il leur attribue les formules AzH^3Na et AzH^3K.

(1) GORE, *Proceedings Roy. Soc.*, t. XX, p. 441; 1872.

(2) WEYL, *Pogg. Ann.*, t. CXXI, p. 601; t. CXXIII, p. 350; 1864.

Seely (¹), dont les expériences sont postérieures à celles de Weyl, a été conduit à admettre que ces dérivés de l'ammonium n'étaient que des dissolutions des métaux alcalins dans le gaz ammoniac liquide.

M. Joannis (²), par des expériences très précises et très délicates, a démontré que le gaz ammoniac se combine au sodium et au potassium pour donner des ammoniums substitués dont les formules brutes AzH^3Na et AzH^3K dérivent de celle de l'ammonium AzH^4, corps non encore obtenu.

Des recherches précédentes il résulte que ces corps sont solides et que le liquide obtenu n'est qu'une dissolution du corps rouge cuivre dans l'ammoniac liquide.

Enfin, par la mesure de la tension de vapeur de l'ammoniac liquide tenant ces corps en dissolution, M. Joannis (³) a montré que la formule de ces corps devait être doublée. Elle devient alors $Az^2H^6Na^2$ et $Az^2H^6K^2$.

Ces ammoniums alcalins sont des composés facilement dissociables, qui ne peuvent, par suite, subsister à une température donnée qu'en présence de gaz ammoniac sous une pression supérieure ou au moins égale à la tension de dissociation correspondant à cette température.

Il résulte des Tableaux que M. Joannis a donnés des tensions de dissociation des ammoniums alcalins que l'on ne pourra employer ces corps dans une atmosphère d'ammoniac à la pression atmosphérique qu'à la température de — 20° pour le sodammonium et à 0° pour le potassammonium.

M. Moissan (⁴) a fait récemment une expérience comparative sur les ammoniums alcalins et alcalino-terreux

---

(¹) Seely, *Ch. N.*, t. XXII, p. 217.
(²) Joannis, *Comptes rendus*, t. CIX, p. 900.
(³) Joannis, *Comptes rendus*, t. CXV, p. 820.
(⁴) Moissan, *Comptes rendus*, t. CXXVII, p. 685.

obtenus avec le sodium, le potassium, le lithium et le calcium dans le but de déterminer les températures limites de l'attaque de ces métaux par le gaz ammoniac, températures qui fixent en même temps le moment où ces métaux-ammoniums se décomposent à la pression ordinaire dans un courant de gaz ammoniac.

Cette expérience confirme les résultats publiés antérieurement par M. Joannis sur les ammoniums alcalins.

Ces derniers corps se décomposent à une température quelconque si l'on abaisse la tension du gaz ammoniac au-dessous de la tension de dissociation. Il se dégage du gaz ammoniac et le métal alcalin est isolé sous forme de cristaux très brillants.

Il est également très important de rappeler à cette place une réaction intéressante que M. Joannis [1] a signalée. Le métal-ammonium se décompose spontanément à la température ordinaire en donnant naissance à un dégagement d'hydrogène et à de l'amidure de sodium

$$AzH^3Na = AzH^2Na + H.$$

Cette réaction se fait lentement. Outre le dégagement d'hydrogène, on constate la formation de petits cristaux blancs transparents, de 1^{mm} de côté, qui constituent l'amidure de sodium.

Le potassammonium jouit de la même propriété. Sa décomposition est plus rapide. Ainsi, M. Joannis avait préparé une solution ammoniacale de potassammonium dans un tube assez large soudé à un tube à robinet. Cette solution fut abandonnée à elle-même. De temps en temps il ouvrait le robinet pour laisser partir de l'hydrogène et du gaz ammoniac afin d'éviter que la pression ne devînt trop grande.

---

[1] JOANNIS, *Comptes rendus*, t. CXII, p. 392.

Au bout de trois jours la liqueur était décolorée et le potassammonium transformé en amidure, tandis qu'au bout de plusieurs mois le sodammonium n'était pas encore détruit.

L'amidure de sodium est très peu soluble dans le gaz ammoniac liquide, tandis que celui de potassium s'y dissout au contraire très facilement.

Il est bon d'attirer l'attention sur cette décomposition spontanée des ammoniums alcalins. Elle est d'une réelle importance dans l'interprétation des réactions secondaires.

M. Moissan [1], dans le Mémoire qu'il a publié récemment sur les métaux-ammoniums, indique qu'il a retrouvé avec le lithium-ammonium et le calcium-ammonium cette propriété signalée par M. Joannis pour le sodammonium et le potassammonium.

Les propriétés générales du sodammonium et du potassammonium conduisent à cette conclusion qu'ils peuvent, dans un grand nombre de réactions, prendre la place du sodium et du potassium. On sait que ces métaux réagissent avec une très grande énergie sur la plupart des corps. Les dégagements de chaleur qui accompagnent ces actions mesurent l'énergie mise en jeu dans ces combinaisons. Malgré cette affinité, ils ne se combinent avec eux que d'une façon très incomplète, parce que le produit formé constitue une couche protectrice qui préserve le métal alcalin d'une altération plus profonde. Quelquefois même le sodium et le potassium ne paraissent pas éprouver d'altération superficielle. Lorsque l'on opère au contraire à une température où ces corps sont liquides ou même à une température notablement supérieure à celle du point de fusion, les reactions deviennent très vives; elles sont accompagnées d'explosions. La chaleur dégagée dans la réaction élève d'ailleurs la température du mélange bien

[1] MOISSAN, *Comptes rendus*, t. CXXVII, p. 685.

au-dessus de la température primitive. Les appareils en verre dans lesquels on exécute l'expérience sont attaqués. La chaleur dégagée provoque très souvent la volatilisation partielle de l'un des éléments ou du composé déjà formé. On se trouve ainsi dans des conditions de rapport des masses différentes de celui que l'on voulait obtenir. On aura l'occasion, dans le cours de ce travail, d'en signaler un certain nombre d'exemples.

Le sodammonium et le potassammonium en solution dans le gaz ammoniac liquide peuvent donc rendre de grands services dans l'étude des actions d'un certain nombre de substances sur les métaux alcalins. Les réactions ne sont pas en général arrêtées par une couche protectrice du composé formé. Elles s'effectueront à une température où le verre n'est pas attaqué par ce corps. D'autre part, ainsi que M. Joannis l'a constaté, ces composés agissent dans la plupart des cas comme les métaux alcalins.

C'est guidé par cette idée, qu'il a développée dans un de ses Mémoires, que M. Joannis a entrepris ses recherches fort intéressantes sur les réactions entre les ammoniums alcalins et l'oxygène, l'oxyde de carbone, le protoxyde et le bioxyde d'azote, certains métaux, comme le plomb, l'antimoine, le bismuth, le mercure et quelques chlorures.

Certains corps, qu'il eût été impossible de préparer par les méthodes directes, ont pu être obtenus de cette façon. M. Joannis (¹) a étudié de même l'action du phosphure d'hydrogène sur les ammoniums alcalins et a été amené à la découverte des phosphidures alcalins PH^2Na et PH^2K, analogues aux amidures.

Enfin récemment M. Moissan (²) a obtenu des acétylures par l'action de l'acétylène sur les métaux-ammo-

(¹) JOANNIS, *Comptes rendus*, t. CXIX, p. 557.
(²) MOISSAN, *Comptes rendus*, t. CXXVII, p. 917.

niums connus jusqu'à aujourd'hui. Le carbure de calcium, par exemple, a pu être préparé par cette méthode pur et blanc, tandis qu'obtenu au four électrique il était souillé de matières étrangères.

L'objet de cette étude est l'action des ammoniums alcalins sur le phosphore, l'arsenic, le soufre, le sélénium et le tellure. L'iode a donné avec le gaz ammoniac une réaction intéressante qui m'a conduit à la préparation de composés ammoniacaux de l'iodure d'azote. La composition de ces corps a été confirmée par l'étude de leur action sur les ammoniums alcalins.

Avant d'exposer les résultats auxquels ce travail m'a conduit, je tiens à adresser mes remerciements à mon Maître, M. Joannis, chargé de Cours à la Faculté des Sciences de Paris.

Non seulement il a guidé mes premiers essais dans ce travail tant qu'il a professé à la Faculté des Sciences de Bordeaux, mais, malgré la difficulté que présentait la direction de recherches s'effectuant loin de son laboratoire, il a bien voulu continuer à s'intéresser à mes études et n'a cessé de me prodiguer ses conseils et ses encouragements.

J'adresse aussi un souvenir reconnaissant à M. Vèzes, professeur adjoint à la Faculté des Sciences de Bordeaux, qui a toujours mis avec un aimable empressement à ma disposition toutes les ressources de son laboratoire.

Je n'oublierai pas non plus de remercier M. Vigouroux, maître de Conférences de Chimie industrielle à la Faculté des Sciences de Bordeaux, qui, depuis que je suis entré dans son service, n'a cessé de me témoigner beaucoup de bienveillance, et M. Gayon, professeur à la Faculté des Sciences de Bordeaux, qui a bien voulu laisser à ma disposition un local qu'il m'eût été difficile de trouver dans une Faculté trop petite même pour ses anciens élèves.

J'indiquerai dans le premier Chapitre de ce travail

comment fut préparé le gaz ammoniac liquide pur. J'y décrirai également le dispositif adopté pour dessécher et amener le gaz ammoniac dans l'appareil où s'effectueront les réactions. La forme de celui-ci sera donnée une fois pour toutes, me bornant à faire remarquer dans chaque cas particulier les modifications que la réaction étudiée a imposées.

Les corps sur lesquels j'ai fait agir les ammoniums alcalins pouvaient avoir une action chimique sur le gaz ammoniac liquide. La façon dont les métalloïdes, auxquels j'ai limité mon étude, se conduisent avec ce gaz liquide sera exposée dans le deuxième Chapitre. Dans ce dernier seront indiqués également les résultats de l'action du gaz ammoniac sec sur l'iode sec.

Enfin j'aborderai l'étude de l'action des ammoniums alcalins sur ces corps dans l'ordre suivant : iodure d'azote, phosphore, arsenic, soufre, sélénium, tellure.

Chacun de ces points fera l'objet d'un Chapitre. Tous les résultats seront réunis dans un ensemble de conclusions.

CHAPITRE I.

PRÉPARATION DU GAZ AMMONIAC LIQUIDE. — DESCRIPTION DU DISPOSITIF ET DES APPAREILS EMPLOYÉS.

Le gaz ammoniac qui a servi dans toutes ces expériences provenait d'un récipient en fer dans lequel il était liquéfié. Il avait été préparé au laboratoire en partant du gaz pur. Je n'avais recours à celui du commerce que dans certaines expériences qualitatives. Il est en effet prudent de ne pas employer ce dernier dans la préparation de corps purs.

Le gaz liquéfié contenu dans la bouteille en fer était préparé à l'avance en l'enlevant à une solution d'ammoniaque pure à 28°. Cette solution était chauffée dans un appareil tout en fer communiquant avec le récipient dont il est parlé plus haut.

Les vapeurs étaient obligées de passer sur une grande colonne de soude fondue sur laquelle elles abandonnaient la plus grande partie de l'eau entraînée. Lorsque ces vapeurs avaient atteint une certaine tension, elles se liquéfiaient dans le récipient qu'on avait soin d'entourer d'un mélange de glace et de sel. Une pompe aspirante et foulante jointe à cet appareil permettait, au moyen d'un jeu de soupapes, sans introduire d'air et sans interrompre la liquéfaction, de retirer la solution ammoniacale appauvrie et de la remplacer par un volume égal d'ammoniaque pure à 28°. Un manomètre placé sur le tube abducteur en fer permettait de connaître la tension du liquide du récipient. On pouvait avec cet appareil préparer en une journée 1^{kg} de gaz liquide. Il existait au laboratoire de M. Joannis. C'est sur ses indications qu'il avait été construit.

Lorsque cet appareil n'a plus été à ma disposition, j'ai eu recours à la méthode suivante :

Du gaz ammoniac, desséché par son passage à travers plusieurs colonnes de soude fondue, était amené au fond de récipients en verre placés dans l'alcool d'un cryogène Cailletet maintenu à — 50° par la détente de gaz carbonique liquide. Le gaz ainsi liquéfié était ensuite distillé à travers une nouvelle colonne desséchante dans le récipient en fer cité plus haut.

Cette préparation est fort longue ; mais en présence de la difficulté d'analyse des corps obtenus, de la faible quantité de produit que chaque opération fournit, il est absolument nécessaire de n'opérer qu'avec du gaz ammoniac pur et sec.

Dans chaque expérience, quelques centimètres cubes de gaz liquéfié étaient nécessaires. On faisait donc distiller ce volume dans un condenseur rempli de soude fondue. Ce condenseur était formé d'un tube en verre large, fermé à sa partie inférieure et soudé à la partie supérieure à la branche d'un tube en T. Les deux autres branches étaient munies de deux robinets fermant exactement. Ces robinets étaient à tête recourbée. Ce dispositif permettait de les

fixer par des élastiques qui les empêchaient de se soulever sous la pression du gaz.

Fig. 1.

Ce réservoir communiquait avec un manomètre à mer-

cure à air comprimé de 70^{cm} de haut. Ce manomètre n'était pas destiné à donner des mesures exactes. Il servait simplement à rendre compte de la pression exercée dans les appareils dans le cours d'une expérience. Il était indispensable de suivre ses indications, à cause de la présence de l'hydrogène qui se produisait pendant les réactions. Ce dégagement de gaz faisait augmenter très rapidement la pression et pouvait provoquer la rupture des appareils.

Lorsque des mesures précises de tensions étaient nécessaires, on mettait tout l'appareil en communication avec un manomètre à air libre mesurant 4^{m}. Il était appliqué sur une planche portant des divisions distantes de 1^{mm}.

Le manomètre à air comprimé portait en outre deux tubes latéraux dont l'un affleurait à la division 0, niveau du mercure quand la tension était égale à la pression atmosphérique. Cette précaution permettait de ne laisser aucune trace d'air dans les appareils.

Le second tube communiquait avec un tube à dégagement muni d'un robinet qui débouchait sous une petite cuve à mercure. Avec cette disposition on recueillait les gaz provenant des réactions effectuées dans le récipient décrit plus loin. On pouvait également, en faisant arriver le gaz ammoniac du récipient dans une éprouvette contenant un peu d'eau, s'assurer que tout l'air était chaud.

Le premier tube communiquait avec l'appareil dans lequel devaient s'effectuer toutes les réactions indiquées dans ce travail.

Toutes les différentes pièces de ce dispositif étaient reliées entre elles par des tubes de plomb mastiqués sur les tubes de verre. Ces tubes de plomb n'avaient que 1^{mm} à 2^{mm} de diamètre intérieur.

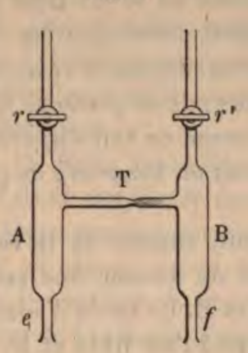
Appareil dans lequel s'effectuent les réactions.

Il a servi dans la plupart des expériences. Aussi est-il nécessaire de le décrire tout d'abord.

Après avoir essayé plusieurs dispositions, j'ai été amené à adopter la suivante :

Cet appareil est tout entier en verre. Il présente sensiblement la forme d'un H. Les parties verticales sont con-

Fig. 2.



stituées par deux tubes larges A et B, de 2^{cm} à 3^{cm} de diamètre, assez épais pour supporter une pression de 6^{atm} à 7^{atm}. La partie horizontale est fermée par un tube étroit T, dans lequel on a préalablement introduit à frottement dur un tampon d'amiante ou de coton de verre sec. On indiquera dans le courant de ce Mémoire le rôle de ce tampon.

Les extrémités inférieures des deux tubes A et B sont effilées de telle sorte qu'on puisse, pour les pesées, les fermer par de petits bouchons de liège. Les extrémités supérieures de A et B étaient munies d'un tube à robinet. C'est l'un de ces tubes qu'on mastiquait sur un tube de plomb qui mettait l'appareil en communication avec la source de gaz ammoniac.

Cette forme semble assez incommode au premier abord, surtout si l'on songe que cet appareil doit quelquefois rester plusieurs jours et plusieurs nuits dans la glace.

Il présenterait moins de danger si l'on n'avait eu qu'à le maintenir quelques heures dans un bain liquide, par

exemple dans de l'éther ou de l'acétone refroidis par des morceaux de gaz carbonique solide.

Il est arrivé très souvent, en effet, que cet appareil, maintenu trop longtemps dans la glace ou dans un mélange de glace et de sel, fut brisé par le poids de la glace dont les pressions latérales ne se faisaient pas équilibre. Cette rupture de l'appareil provoquait des explosions quelquefois dangereuses, étant donnée la réaction vive que donnent les produits obtenus mis en présence de l'eau. A ce danger venait s'ajouter l'ennui de voir disparaître en une seconde un corps qu'on avait eu beaucoup de peine à préparer et à isoler.

Malheureusement, comme on le verra par la suite, il n'est pas possible de donner une autre disposition aux deux branches A et B. Le mode d'analyse, l'impossibilité de manier ces corps à l'air libre et les manipulations qui suivent la préparation m'ont engagé à adopter ce dispositif malgré sa fragilité.

Tel est l'appareil qui servira dans toute la suite des opérations. J'indiquerai simplement, dans certains cas, les modifications qu'il a dû subir suivant les besoins des expériences.

CHAPITRE II.

ACTION DU GAZ AMMONIAC SEC SUR L'IODE SEC. — ACTION DU GAZ AMMONIAC LIQUIDE SUR LE PHOSPHORE, L'ARSENIC, LE SOUFRE, LE SÉLÉNIUM ET LE TELLURE.

J'ai exposé au début de cette étude l'avantage, pour la préparation de certains composés, de la méthode qui consiste à faire agir sur les corps les ammoniums alcalins en dissolution dans le gaz ammoniac liquéfié. Il est prudent, avant d'effectuer ces réactions, de se demander si le gaz ammoniac, soit à l'état de gaz, soit à l'état liquide, n'exerce pas une action chimique ou dissolvante sur les

corps mis en contact avec lui. Voici les résultats auxquels j'ai été conduit pour chacun des métalloïdes étudiés.

I. — Action du gaz ammoniac sec sur l'iode sec.

L'action de l'iode sur le gaz ammoniac est particulièrement intéressante. On admettait jusqu'ici, d'après les travaux publiés, que l'iode se dissout simplement dans le gaz ammoniac liquéfié, sans qu'il se produise en même temps de réaction chimique.

Seely (¹), Gore (²), MM. Franklin et Krauss (³) indiquent la solubilité de ce métalloïde dans ce gaz liquéfié. De ses expériences Gore conclut que l'iode se dissout en colorant le liquide en jaune. Après évaporation de la liqueur, il constate l'existence de cristaux rouge noir qui lui paraissent être de l'iode non altéré. MM. Franklin et Krauss, dont les observations sont récentes, ne font aucune remarque sur cette solubilité.

J'ai repris l'étude de l'action du gaz ammoniac sur l'iode et j'ai été assez heureux pour isoler des combinaisons cristallisées de l'ïodure d'azote et de l'ammoniac.

On a décrit sous le nom d'*iodure d'azote* des corps plus ou moins bien définis, de formules très variables, mais se rapportant presque toutes au type AzH^3. Depuis Courtois (⁴) qui, en étudiant les propriétés de l'iode qu'il venait de découvrir, constata qu'en versant de l'ammoniaque sur ce corps il obtenait une poudre noire, fulminante, intactile, cette substance explosive a été étudiée par un grand nombre de chimistes qui lui attribuent une formule variable avec les auteurs. Les résultats publiés par le même auteur dépendent quelquefois même du mode

(¹) SEELY, *Chem. News*, t. XXIII, p. 169.
(²) GORE, *Proc. of Roy. Soc.*, t. XXI, p. 140.
(³) FRANKLIN et KRAUSS, *Amer. ch. J.*, p. 821; déc. 1898.
(⁴) COURTOIS, *Ann. Chim.*, t. LXXXVIII, p. 804; 1813.

de préparation qu'il a adopté. Cette divergence fit conclure à l'existence de composés différents. Il suffit, pour donner une idée de cette incertitude, d'établir la liste des auteurs qui travaillèrent sur ce sujet et d'énumérer les formules qu'ils tirèrent soit des réactions de cette substance, soit d'analyses quantitatives.

Gay-Lussac ([1]) et Colin ([2]) (1814) reprennent l'expérience de Courtois. Par analogie avec le chlorure d'azote, ils donnent à cette poudre noire la formule AzI^3.

Vauquelin ([3]) et Davy ([4]) arrivèrent à la même conclusion sans toutefois avoir fait d'expériences quantitatives. Sérullas ([5]) (1825) ne considère que quelques-unes des réactions de ce corps, mais n'exprime pas d'opinion sur sa constitution. Il constate un dégagement d'azote pendant la préparation de cette substance.

Mitscherlisch ([6]) lui attribue même la formule AzI. Quelques années plus tard (1838), Millon ([7]) prépare l'iodure d'azote par l'action de l'ammoniaque sur une dissolution alcoolique d'iode. Ce mode de préparation lui semble préférable aux autres. De considérations théoriques il tire la formule AzH^2I.

Marchand (1840) ([8]) réussit à faire détoner une petite quantité d'iodure d'azote sous une cloche. Dans les produits de décomposition il s'assure de la présence de l'iodure d'ammonium. De ses essais il conclut que cette substance contient de l'hydrogène et confirme le résultat de Millon.

([1]) G. LUSSAC, *Ann. Chim.*, t. XCI, p. 5; 1814.
([2]) COLIN, *Ann. Chem.*, t. XCI, p. 252; 1814.
([3]) VAUQUELIN, *Ann. de Ch. et de Phys.*, t. XC, p. 229; 1814.
([4]) DAVY, *Ann. de Ch. et de Phys.*, t. XCI, p. 89; 1814.
([5]) SÉRULLAS, *Ann. de Ch. et de Phys.*, 2ᵉ série, t. XXII, p. 72.
([6]) MITSCHERLISCH, *Gmelin's Chemistry*, t. II, p. 200.
([7]) MILLON, *Ann. de Ch. et de Phys.*, t. XXII, p. 78; 1838.
([8]) MARCHAND, *J. pr. Chem.*, t. XIX, p. 1; 1840.

Bineau (1) soumet ce corps à une série d'analyses. Sa méthode consiste à le décomposer par l'hydrogène sulfuré ou le sulfite d'ammonium. Il trouve que le rapport de l'azote à l'iode est de $\frac{1}{2}$ et que la formule doit être $AzHI^2$.

Gladstone (2), quelques années plus tard, répète les observations de Bineau en employant l'acide sulfureux au lieu du sulfite d'ammonium. Ses résultats confirment les précédents.

Bunsen (3), vers la même époque, prépare l'iodure d'azote par l'action de l'iode sur l'ammoniaque, ces deux substances étant dissoutes dans l'alcool. Le produit obtenu était lavé à l'alcool absolu. L'analyse s'effectuait en le décomposant par l'acide chlorhydrique étendu. Ce procédé analytique l'amène à cette conclusion, que ce corps n'est autre chose qu'une combinaison d'une molécule d'ammoniac, où tout l'hydrogène serait remplacé par de l'iode, unie à une molécule d'ammoniac non modifiée. La formule serait donc AzH^3, AzI^3.

Bunsen trouve cependant que la composition varie avec le mode de préparation. Ainsi, en faisant agir l'ammoniaque sur l'iode dissous dans l'eau régale, le corps obtenu aurait pour formule $AzH^3, 4AzI^3$. Il croit aussi l'obtenir par l'action de l'eau chaude sur le premier

$$4(AzH^3, AzI^3) + 3H^2O = AzH^3, 4AzI^3 + 3AzH^4OH.$$

Gladstone (1853) (4) traite l'iodure d'ammonium par le chlorure de chaux et obtient un corps de formule $AzHI^2$,

$$2AzH^4I + Ca(OCl)^2 = AzHI^2 + CaCl^2 + 2H^2O + AzH^3.$$

Il fit remarquer, au moment de la publication des résul-

(1) BINEAU, *Ann. de Ch. et de Phys.*, 3e série, t. XV, p. 71; 1845.
(2) GLADSTONE, *Chem. Soc. J.*, t. IV, p. 34; 1852.
(3) BUNSEN, *Annalen*, t. LXXXIV, p. 1; 1852.
(4) GLADSTONE, *Chem. Soc. J.*, t. VII, p. 51; 1853.

tats de Bunsen, que le corps qu'il obtenait pouvait trouver place entre les composés AzH^3, AzI^3 et $AzH^3, 4AzI^3$, puisqu'il était possible d'écrire $3AzHI^2 = AzH^3, 2AzI^3$.

Schönbein (¹) fait agir l'ammoniaque sur l'iode dissous dans l'iodure de potassium. D'après cet auteur, il se formerait d'abord de l'iodure d'ammonium et de l'hypoiodite d'ammonium, et l'iodure d'azote n'apparaîtrait que dans la seconde partie de la réaction (1861).

Peu de temps après, Stahlschmidt (1863) (²) conclut d'un petit nombre d'analyses que l'on peut obtenir, soit AzI^3 soit $AzHI^2$. Le premier se formerait dans l'action de l'iode en dissolution alcoolique sur l'ammoniaque aqueuse, et le second lorsque l'on fait réagir l'iode et l'ammoniac, tous deux en dissolution alcoolique.

Mallet (1879-1880) (³) reprend ces expériences et soumet à l'analyse les composés obtenus par des procédés différents. D'après cet auteur, le corps le plus explosif contient plus d'iode que les autres. Leur constitution varie avec le mode de préparation. Les travaux de ceux qui l'ont précédé et les siens l'amènent à croire à l'existence d'une série de combinaisons contenant deux atomes d'azote réunis par une double liaison. Elles ne seraient autre chose que des dérivés par substitution de la substance hypothétique $AzH^3 = AzH^3$, dans laquelle un nombre plus ou moins grand d'atomes d'hydrogène sont remplacés par de l'iode.

En 1884, Guyard (⁴) fait une longue étude de cette question. Il obtient successivement des composés différents de formules $Az^5H^5I^{10}$, $3AzH^3, 5AzH^3$, $Az^3H^3I^5$ et $Az^2H^4I^2$. Ce dernier corps n'est pas isolé. Guyard l'obtient uni à de l'iodure de cuivre.

(¹) Schönbein, *J. pr. Chem.*, t. LXXXIV, p. 385; 1861.
(²) Stahlschmidt, *Ann. phy. chem.*, t. XXIX, p. 44; 1863.
(³) Mallet, *Amer. ch. J.*, t. I, p. 4; 1879-1880.
(⁴) Guyard, *Ann. de Ch. et de Phys.*, 6ᵉ série, t. I, p. 258; 1884.

Les travaux de cet auteur portent surtout sur la propriété de l'iodure d'azote en suspension dans l'eau de se décomposer sous l'action de la lumière.

En 1885, Raschig [1] a préparé une substance qui correspondrait à peu près à la formule $AzHI^2$ en faisant agir de l'iode et de la soude sur du chlorure d'ammonium

$$4I + AzH^4Cl + 3NaOH = AzHI^2 + 3H^2O + NaCl + 2NaI.$$

Willgerodt (1888) [2], Szuhay (1893) [3], Seliwanoff (1894) [4] n'ont pas apporté dans cette question des faits bien nouveaux. D'après Szuhay, le corps $AzHI^2$ se comporte comme un acide faible et fournit un sel d'argent explosif AzI^2Ag.

Seliwanoff considère tous ces différents composés comme des amides de l'acide hypoiodeux.

Enfin, en 1896, M. Chattaway [5], reprenant l'étude de l'iodure d'azote préparé par l'action de l'iode en poudre sur l'ammoniaque, conclut d'analyses assez rapides que ce corps devait avoir pour formule AzH^3I^2. Il se contenta de déterminer le rapport de l'iode à l'azote par l'action sur l'iodure d'azote en suspension dans l'eau d'une solution titrée d'hyposulfite de sodium. Il chercha à vérifier la concordance de cette formule avec les réactions auxquelles cette substance prend part. Presque toutes lui semblèrent confirmer ce résultat.

Mais, le 2 février 1899, M. Chattaway [6] présenta à la Société chimique de Londres les conclusions d'un long travail.

Ce travail a été exécuté en collaboration avec MM. Ar-

---

(1) RASCHIG, *Annalen*, t. CCXXX, p. 212; 1885.
(2) WILLGERODT, *J. pr. Chem.*, t. CXLV, p. 446; 1888.
(3) SZUHAY, *Ber.*, t. XXVI, p. 1933; 1893.
(4) SELIWANOFF, *Ber.*, t. XXVII, p. 1012; 1894.
(5) CHATTAWAY, *J. of chem. Soc.*, 1896. *Trans.*, t. LXIX, p. 1572.
(6) CHATTAWAY, *J. of chem. Soc.*, Abst. 2 février 1899.

ton et Stevens. M. Chattaway, par l'action d'une dissolution très étendue d'hypoiodite de potassium sur l'ammoniaque, obtient des aiguilles dichroïques présentant la couleur du cuivre à la lumière réfléchie et rouges à la lumière directe. Cet auteur a fait l'analyse de ce corps ainsi que d'échantillons obtenus par d'autres procédés. La conclusion de ses recherches est que tous ces composés ont la même formule $Az^2H^3I^3$.

Tels sont les travaux qui ont été exécutés jusqu'à maintenant sur cette question délicate.

J'ai pensé qu'il y avait intérêt à l'examiner de nouveau en opérant avec le gaz ammoniac liquéfié et en dosant tous les produits formés.

Ce sont les résultats de ces expériences qui vont être exposés. Tout d'abord quand on fait arriver du gaz ammoniac sec sur de l'iode sec, ce dernier semble fondre au contact du gaz; il se produit un liquide noir avec un dégagement de chaleur très sensible. Si l'on continue à faire arriver du gaz ammoniac, le liquide noir devient moins visqueux et prend une teinte rouge.

Cette réaction a déjà été signalée par Colin [1], qui conclut à deux degrés d'ioduration correspondant respectivement au liquide noir et au liquide rouge.

Millon [2], reprenant cette expérience, porta son attention sur le liquide rouge et lui donna le nom d'*ammoniure d'azote*. Il constata qu'il n'était pas détonant et que, traité par l'eau, il laissait une poudre noire qui avait les propriétés du corps appelé *iodure d'azote*. Il donna à ce liquide rouge la formule compliquée suivante

$$3(I^2H^2, Az^2H^6) + (I^6Az^2, 2Az^2H^6) + 6I.$$

Colin constate un dégagement d'azote, Millon n'en fait pas mention.

---

(1) COLIN, *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. XCI, p. 5; 1814.

(2) MILLON, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 2e série, t. LXIX, p. 78; 1838.

J'ai constaté qu'au début il n'y avait pas de dégagement d'azote, mais qu'on observait la présence de ce gaz si l'on poursuivait l'expérience pendant quelques heures.

J'ai opéré alors autrement.

Le tube contenant l'iode étant plongé dans un mélange réfrigérant, on y fait arriver du gaz ammoniac sous pression; ce gaz se liquéfie. On en condense un volume assez notable. Le liquide noir formé d'abord est devenu rouge, puis cette coloration disparaît et la liqueur est à peine colorée en jaune. Au fond du tube se sont déposées de fines aiguilles d'un vert très foncé.

Si on laisse alors l'ammoniac s'évaporer, les changements inverses se produisent. On voit réapparaître le liquide rouge stable sans décomposition sous la pression atmosphérique et les cristaux verts disparaissent.

Pour les isoler et étudier leur nature, j'ai eu recours à l'appareil en verre ATB décrit dans le Chapitre précédent. Cet appareil permet, après avoir obtenu ces cristaux, de les isoler du liquide où ils se trouvent et de les laver à l'ammoniac liquéfié. On peut ensuite séparer à la lampe les deux parties de l'appareil, où se trouvent, d'une part, les cristaux verts et, d'autre part, les autres produits de la réaction.

1° *Analyse des cristaux verts.* — La plupart des tentatives de décomposition directe ont abouti à une violente explosion; j'ai préféré laisser la matière se décomposer spontanément et lentement.

Au-dessous de $+10^\circ$, ce corps paraît assez stable; on peut même le conserver ainsi pendant plusieurs jours à la lumière sans constater de décomposition. Mais il n'en est plus de même au-dessus de cette température. Vers $+20^\circ$, par exemple, en vingt-quatre heures, 1^{gr} de ce corps paraît à peu près complètement décomposé. Les produits de cette décomposition sont de l'iode, de l'iodure d'ammonium, de l'ammoniac et de l'azote. En faisant le vide à

l'aide d'une trompe à mercure, on recueille ces gaz et on les mesure ; dans le résidu on dose facilement l'iode libre et l'iodure d'ammonium.

Ainsi l'on a trouvé dans une expérience :

	gr		gr
Azote libre	0,0315		
Azote à l'état d'ammoniac....	0,0468		
Azote à l'état d'iod. d'amm...	0,0263	Azote total ..	0,1046
Iode libre	0,4197		
Iode à l'état d'iod. d'amm ...	0,2387	Iode total ...	0,658
Hydr. à l'état d'ammoniac ...	0,0100		
Hydr. à l'état d'iod. d'amm..	0,0075	Hydr. total..	0,0175

Ces nombres correspondent très sensiblement à la formule $AzI^3, 3AzH^3$ avec un excès d'ammoniac d'environ $\frac{1}{10}$. Voici, en effet, les proportions auxquelles conduisent les nombres précédents :

	Calculé pour		
	$AzI^3, 3AzH^3$.	$AzI^3 + 3, 3AzH^3$.	Trouvé.
Iode.........	85,42	84,46	84,35
Hydrogène...	2,02	2,19	2,24
Azote	12,56	13,15	13,41
	100,00	100,00	100,00

2° *Examen du résidu.* — La matière séparée des cristaux verts, en revenant à la température ordinaire, puis lorsqu'on y fait le vide, perd de l'ammoniac et une très petite quantité d'azote ; en même temps la coloration rouge devient de plus en plus intense, ce qui indique que l'iode libre augmente, et le résidu obtenu est surtout formé d'iodure d'ammonium.

Ainsi on a trouvé :

Ammoniac......................	0,3250
Iode libre......................	0,1534
Iodure d'ammonium	0,9741
Azote dégagé	0,00546

On peut expliquer ainsi les faits observés.

Quand on fait arriver du gaz ammoniac sec sur de l'iode sec, il se produit une réaction ; il y a formation d'iodure d'ammonium ammoniacal et d'iodure d'azote d'après la formule

$$16AzH^3 + 6I = 3(AzH^4I, 3AzH^3) + AzI^3, 3AzH^3.$$

Pour un poids d'iode égal à 1gr,674, on a trouvé une augmentation de poids de 0gr,5814, tandis que cette formule exige 0gr,5975 (1).

L'iode était pesé dans l'air sec ; on faisait le vide dans l'appareil avant d'y laisser pénétrer le gaz ammoniac. Enfin, au moment de la réaction, la branche contenant l'iode était placée dans un bain à —30°. Grâce à ces précautions le gaz recueilli pendant l'expérience n'était que de l'azote. La température était, en outre, assez basse pour empêcher la décomposition spontanée du composé formé.

Mais cette réaction est incomplète si l'on ne met pas un grand excès d'ammoniac, et la liqueur rouge que l'on obtient en opérant sous la pression atmosphérique contient de l'iode libre qui ne disparaît que lorsque l'on fait arriver de l'ammoniac sous pression. Le liquide est encore jaune très pâle.

Le composé $AzH^4I, 3AzH^3$ est donc, à la température à laquelle on opère, un liquide qui dissout l'iode et l'iodure d'azote. Ce n'est autre chose que l'iodure $AzH^4I, 3AzH^3$ décrit par M. Troost (2) ; mais la dissolution de l'iodure ammoniacal dans l'ammoniaque liquide ne dissout que peu d'iodure d'azote, de sorte qu'on obtient une grande partie de ce corps en cristaux. Si l'on décante, la majeure partie de l'iodure d'azote est isolée ; le liquide décanté est formé

---

(1) Les mêmes essais ont été exécutés avec le brome. Même à très basse température, la réaction n'est pas différente de celle qui a lieu à la température ordinaire. Il se dégage de l'azote et il se forme du bromure d'ammonium.

(2) TROOST, *Comptes rendus*, t. XCII, p. 715.

d'ammoniac en excès, d'iodure d'ammonium ammoniacal, d'un peu d'iodure d'azote et de la trace d'iode restée en excès.

Quand on laisse partir l'ammoniac de cette portion, la petite quantité d'iodure d'azote dissous se décompose en donnant de l'azote et de l'iode libre ; le liquide est, en effet, rouge foncé. L'azote recueilli 0,00546 correspond à $0^{gr},1486$ d'iode. Or on a trouvé pour l'iode libre un nombre très voisin, $0^{gr},1534$; ce petit excès est la trace d'iode dont il est parlé plus haut.

L'iodure d'azote ammoniacal $AzI^3, 3AzH^3$, quand on le maintient à $-30°$ dans le vide, perd 1 molécule de gaz ammoniac, et l'on obtient un corps cristallisé très joli présentant la couleur de la limaille de cuivre jaune.

Sa formule est $AzI^3, 2AzH^3$.

Enfin, ce dernier corps perd à 0° une autre molécule de gaz ammoniac et donne des aiguilles très fines violettes, dont la formule est AzI^3, AzH^3.

J'ai fait de nombreuses tentatives pour enlever à ce corps sa dernière molécule d'ammonium ; jusqu'ici elles n'ont pas abouti. Le corps AzI^3, AzH^3, maintenu dans un appareil où l'on a fait le vide et qui est plongé dans un bain-marie dont on élève très lentement la température, se décompose avec beaucoup de lenteur en gaz ammoniac, azote et iode. A $+20°$ la décomposition devient sensible. La proportion d'ammoniac est d'abord supérieure à celle de l'azote; mais on ne peut empêcher la production de ce dernier. Lorsque la substance est récemment préparée, on peut élever la température jusqu'à $+50°$ sans provoquer d'explosion. Au delà de ce point il se produit une violente détonation.

L'explosion se produit bien avant 50° si le corps est préparé depuis plusieurs jours. Il y a également danger à le manier.

Cette expérience de décomposition sous l'action de la chaleur, si l'on a soin de retirer à l'aide d'une trompe à

mercure les gaz formés, exige quatre ou cinq jours. L'iode se sublime sur les parois froides du tube qui contient la substance.

Le composé $AzI^3, 3AzH^3$, soumis au même traitement dans une atmosphère de gaz ammoniac, est détruit très rapidement. L'iode mis en liberté réagit sur le gaz ammoniac. L'iodure d'ammonium ammoniacal formé dissout l'iodure d'azote, qui se décompose alors très vite.

Action de l'eau. — L'action de l'eau sur l'iodure d'azote est intéressante. Le composé AzI^3, AzH^3 se décompose rapidement dans l'eau quelquefois avec explosion. Il perd son aspect cristallisé et devient noir. La liqueur est alcaline et prend une teinte jaune. De l'azote se dégage même à la lumière diffuse. Des grains d'iodure d'azote, examinés au microscope avec un faible grossissement, se sont montrés recouverts d'une gaine de bulles de gaz.

Enfin on a effectué l'expérience suivante :

Un peu d'iodure d'azote a été enfermé avec une petite quantité d'eau dans un tube de faible diamètre fermé à une extrémité et dont l'autre est rodée intérieurement à l'émeri. Cette dernière peut être fermée à l'aide d'un bouchon rodé et creux soudé à un tube à robinet.

Cet appareil a été mis en communication avec un petit manomètre à mercure et abandonné à lui-même. Le manomètre indique d'abord une augmentation de pression; puis, les jours suivants, la dénivellation a lieu en sens inverse. Au bout de cinq ou six jours elle est de 4^{cm} à 5^{cm}.

L'analyse de l'atmosphère qui surmonte le liquide indique à ce moment qu'il n'y a plus d'oxygène. Le corps AzI^3, AzH^3 se décompose donc dans l'eau en azote, iode et ammoniac. L'iode réagit sur l'ammoniaque libre pour former de l'iodure d'ammonium qui dissout de l'iode libre. Enfin, l'oxygène de l'air intervient pour oxyder l'iode et provoquer la formation d'hypoiodite ou d'iodate d'ammonium.

En résumé, toutes les fois que ce corps se trouve en

présence de substances capables de s'emparer soit de l'iode, soit de l'ammoniac, sa décomposition est très rapide.

On peut placer ici l'explication de la préparation de l'iode pur indiquée par Stas. Ce procédé consiste à laver rapidement l'iodure d'azote avec de l'eau à 50° ou 60°. A cette température il se décompose très vite en azote qui se dégage, ammoniac qui est entraîné par l'eau et iode qui est peu soluble. En opérant ainsi, l'iode n'a pas le temps de réagir sur l'ammoniac pour former de l'iodure d'ammonium qui dissout l'iode libre.

Tensions de dissociation du composé $AzI^3, 3AzH^3$.

$-29,5^{\circ} = 76^{cm}$; $-27^{\circ} = 88,3^{cm}$; $-22^{\circ} = 96,2^{cm}$;
$-15 = 147,6$; $-12 = 184,5$; $-3,5 = 215,4$;
$0 = 309,6$; $+1 = 314,2$; $+5 = 348$.

II. — Action du gaz ammoniac liquéfié sur le phosphore, l'arsenic, le soufre, le sélénium et le tellure.

Phosphore. — L'action est différente suivant les variétés de phosphore auxquelles on s'adresse.

Le phosphore blanc a été employé en le fondant sous une solution de bichromate de potassium acidulée par l'acide sulfurique. Il était ensuite coulé en petits cylindres assez étroits pour passer dans les étranglements des tubes de verre employés. Ces bâtons de phosphore étaient conservés dans un flacon recouvert de papier noir et rempli complètement de la solution de bichromate de potassium acidulée par l'acide sulfurique.

L'appareil dont je me suis d'abord servi se composait d'un tube de verre assez large dont une extrémité était soudée à un tube à robinet et l'autre effilée pour être facilement fermée à la lampe.

Lorsque l'air était complètement chassé de l'appareil par un courant de gaz ammoniac sec, j'y introduisais un petit fragment de phosphore blanc, lavé rapidement à l'eau

distillée et séché aussi vite que possible avec du papier de soie. Cette opération doit être effectuée en quelques secondes. En maintenant le courant de gaz ammoniac très rapide, je chauffais le tube contenant le phosphore jusqu'à la fusion de ce dernier. Le tube était maintenu dans la lampe à alcool jusqu'à ce que toute trace d'eau eût disparu. Il était ensuite fermé à la lampe. Le poids du phosphore était connu par deux pesées faites avant et après l'introduction de ce corps.

Un fait peut être observé immédiatement : le phosphore peut être distillé dans une atmosphère de gaz ammoniac sans qu'il se manifeste une modification quelconque. Ce résultat a déjà été signalé par Bineau ([1]). Le phosphore ne décompose le gaz ammoniac que si l'on fait passer ce gaz mélangé à des vapeurs de phosphore dans un tube chauffé au rouge. Il y a alors dégagement d'azote et de phosphure d'hydrogène (Fourcroy).

Le phosphore blanc a été ainsi abandonné pendant plusieurs jours en contact avec quelques centimètres cubes de gaz ammoniac liquéfié. L'appareil était maintenu dans la glace. Au bout de deux ou trois jours, la liqueur a pris une coloration brune et, après évaporation, laissé un dépôt brun insoluble dans l'eau, le sulfure de carbone, l'éther et l'alcool. Il se dissout facilement dans l'acide azotique étendu.

Je n'ai pas constaté de dégagement de gaz pendant toute la durée du contact.

Ce corps brun, s'il ne reste pas de phosphore blanc, ne s'enflamme pas à l'air. Abandonné à l'air humide, il devient, au bout de deux ou trois jours, jaune rougeâtre. Examinés au microscope, certains échantillons ont paru cristallisés.

En présence des résultats obtenus, j'ai modifié la forme de l'appareil. Il est identique avec celui qui est décrit dans

---

([1]) Bineau, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 2e série, t. LXVII, p. 129.

le Chapitre I, sauf qu'il n'est pas muni de robinets. Dans l'une des branches, le phosphore blanc est introduit avec les précautions indiquées plus haut. Après avoir fermé à la lampe les extrémités inférieures, on y fait condenser quelques centimètres cubes de gaz liquide.

Plusieurs échantillons furent ainsi préparés et abandonnés à la température du laboratoire (15°-18°) pendant un mois. La forme de l'appareil permettait de décanter la liqueur d'une branche dans l'autre, de laver le phosphore non dissous et d'y faire redistiller une nouvelle quantité de dissolvant. Au bout d'un mois, l'ammoniac liquide, qui avait bruni très lentement, présentait l'aspect d'une liqueur épaisse et brune.

Cette dissolution de phosphore s'effectue donc avec lenteur. J'opérais, en général, sur $0^{gr},4$ à $0^{gr},5$ de phosphore.

L'appareil dans lequel s'effectuait cette expérience était pesé au début et à la fin des essais. Je n'ai pas constaté d'augmentation de poids appréciable.

Cette solubilité du phosphore dans le gaz ammoniac liquide a été signalée en 1872 par Gore [1] et par MM. Franklin et Krauss [2].

Gore a trouvé que la dissolution était jaune.

« Le phosphore, écrivent MM. Franklin et Krauss, agit sur le gaz ammoniac à 25°, mais beaucoup plus lentement que le soufre. Il se forme une liqueur brune, noire, opaque, qui ne laisse pas déposer de corps solide par refroidissement. »

Ce n'est pas le phosphore blanc qui m'a servi dans les expériences qui seront décrites plus loin. Après quelques essais, j'ai renoncé à son emploi. Il était difficile de le préserver de l'oxydation.

C'est donc exclusivement au phosphore rouge que j'ai

---

[1] GORE, *Proceedings of the Royal Society*, t. XXI, p. 140.

[2] FRANKLIN et KRAUSS, *American Chemical Journal*, p. 821; décembre 1858.

eu recours. Ce dernier est insoluble dans le gaz ammoniac liquide. Son emploi est donc très commode lorsqu'il est nécessaire de le séparer d'une substance soluble dans ce liquide.

Arsenic. — L'arsenic pur et distillé du commerce a été soumis à de nouvelles distillations, soit dans une atmosphère d'hydrogène, soit dans le vide.

La dernière distillation se faisait dans un long tube, qui portait sur une moitié de sa longueur une série d'étranglements espacés de $0^m,03$ à $0^m,04$. Ce tube étant placé sur une grille à gaz, je faisais condenser une certaine quantité d'arsenic dans l'ampoule la plus éloignée. Elle était ensuite séparée à la lampe du reste du tube. Il était ainsi facile de préparer à l'arsenic un certain nombre d'ampoules contenant 2^{gr} à 3^{gr} d'arsenic cristallisé pur et brillant.

Les mêmes essais avec le gaz ammoniac liquide furent faits sur l'arsenic ainsi préparé.

L'arsenic ne fut pas attaqué. Il conserva son éclat, la liqueur resta incolore et les pesées après l'évaporation n'indiquèrent pas de variation dans le poids du corps soumis à l'expérience.

Soufre. — Le cas du soufre est intéressant.

Gore [1] signale la solubilité du soufre dans le gaz ammoniac liquide. Il opérait avec un tube de Faraday, dans lequel l'ammoniac était produit en chauffant du chlorure de calcium ammoniacal et était ensuite condensé dans la seconde branche du tube sur la substance à étudier par refroidissement et sous sa propre pression.

Gore avait porté ses essais sur 350 substances. Dans les conclusions de son Mémoire cité plus haut, il ajoute : « Les seuls éléments solubles étaient les métaux alcalins ainsi que l'iode, le soufre et le phosphore. » Il constata en même temps la solubilité d'un grand nombre de sels.

---

[1] GORE, *loc. cit.*

Seely (¹) a observé le même fait.

J'ai repris l'étude de cette action dissolvante du gaz ammoniac liquide. J'ai constaté d'abord qu'à la température et sous la pression ordinaires le soufre n'est pas attaqué, qu'on peut même le distiller dans un courant de gaz ammoniac sans qu'il éprouve la moindre modification. A la température de 14° à 15°, même sous une pression de 5 à 6 atmosphères, il ne se produit pas de réaction.

Le soufre avait été préparé en dissolvant celui qui est vendu pur dans le commerce dans du sulfure de carbone et en laissant évaporer lentement la dissolution.

Les cristaux étaient introduits dans un des tubes décrits plus haut. L'air en avait été chassé par un courant de gaz ammoniac sec. Le soufre était ensuite fondu dans cette atmosphère pour chasser les traces de sulfure de carbone interposé entre les cristaux. Pendant cette fusion aucune réaction ne se manifestait.

L'appareil fermé à la lampe était plongé dans la glace fondante. Sous une pression de 4 à 5 atmosphères, il se produit sur le soufre des gouttelettes de liquide violet foncé. Puis, si l'on condense sur le soufre du gaz ammoniac liquide, la liqueur, d'abord violet très clair, prend une couleur foncée. La solution étendue conserve cet aspect.

Le soufre est très soluble. Un gramme se dissout dans 3^{cc} à 4^{cc} de liquide; la solution est complète au bout de deux heures.

Cette dissolution a été évaporée à différentes températures. Le gaz a pu se dégager pendant que l'appareil était maintenu soit à 0° soit à —36°. Enfin, en le laissant dans un bain d'éther refroidi à —50° par de l'acide carbonique solide, j'ai enlevé l'ammoniac en y faisant le vide avec une trompe à mercure. Quelles que soient les conditions de l'évaporation, les résultats n'ont pas changé.

Dès que la concentration est suffisante, des aiguilles

(¹) SEELY, *Ch. N.*, t. XXII, p. 217.

cristallines jaunes apparaissent. Si l'expérience a été amenée au point où l'on puisse retourner l'appareil sans voir apparaître de liquide, la teinte des cristaux est rouge foncé. Si, à ce moment, la température est abaissée, il se rassemble à la partie inférieure un liquide rouge violet laissant à nu des aiguilles jaunes de soufre.

La liqueur violette grimpe facilement le long des parois du tube. Si l'on refroidit brusquement la partie inférieure de l'appareil, le liquide, en se rassemblant au fond, laisse quelquefois au milieu d'aiguilles jaunes des paillettes brillantes. Elles sont beaucoup moins solubles dans le gaz liquide. Elles se produisent surtout lorsque la solution est saturée et ne se dissolvent avec lenteur que vers 0° et sous une pression suffisante.

La pesée faite après l'évaporation complète du gaz liquide indique toujours une légère augmentation de poids de l'appareil. Ce nombre n'est jamais dans un rapport constant avec le poids du soufre mis en expérience.

J'ai pu me rendre compte que ce poids représentait celui du gaz ammoniac enfermé entre les cristaux de soufre. Ils décrépitent, en effet, si on les chauffe légèrement dans le vide. Le poids du gaz recueilli dans ces conditions est égal à l'augmentation de poids observée.

Ces expériences étaient terminées depuis longtemps, lorsque M. Moïssan [1] signala à l'Académie des Sciences la solubilité du soufre dans le gaz ammoniac liquide. « A propos du soufre, nous ferons remarquer que ce métalloïde forme avec l'ammoniac liquide une solution de sulfammonium dichroïque rouge foncé. »

Enfin, MM. Franklin et Krauss, dans un Mémoire publié quelques semaines plus tard, Mémoire que j'ai cité plus haut et sur lequel j'aurai l'occasion de revenir, disent : « Le soufre se dissout lentement en donnant une solution

(1) Moissan, *Comptes rendus*, t. CXXVII, p. 690.

d'un vert sale qui, par refroidissement, devient rouge, sans toutefois abandonner de corps solide. La solution est conductrice de l'électricité. »

Sélénium. — L'étude de la solubilité du sélénium dans l'ammoniac liquide a été faite en même temps que celle du soufre.

Le sélénium employé dans ces expériences était purifié de la façon suivante :

Le sélénium du commerce est traité par l'acide nitrique pur étendu. La liqueur acide est évaporée plusieurs fois à sec pour chasser les traces d'acide azotique. Le résidu est ensuite placé dans une capsule de porcelaine qui est recouverte d'un creuset renversé et percé d'un trou et qui est chauffé au bain de sable. L'acide sélénieux se sublime sous forme de magnifiques aiguilles qui sont recueillies. Ces aiguilles sont dissoutes dans l'eau, et dans la liqueur les traces d'acide sulfurique sont précipitées par l'eau de baryte.

Dans cette solution chaude et acidulée par l'acide chlorhydrique, un courant de gaz sulfureux précipite le sélénium sous forme de poudre brune. Il est recueilli sur un filtre, lavé à l'eau distillée. Après avoir été séché, il est fondu à l'abri de l'air.

Les premiers essais que j'ai faits sur la solubilité du sélénium dans le gaz ammoniac liquide ont été exécutés d'abord dans un tube muni d'un robinet décrit plus haut. Le sélénium a été maintenu dans le gaz liquide, pendant plusieurs jours, à la température de la glace fondante. Aucune attaque sensible ne fut constatée. La pesée faite après l'évaporation n'indiquait pas d'augmentation de poids.

Les premiers essais furent repris en se servant d'un appareil ayant la forme d'un H. Dans une expérience où la liqueur avait légèrement bruni, le liquide a été décanté dans la seconde branche, puis redistillé dans la première.

Le liquide ainsi remis en contact avec le sélénium resta complètement incolore. Quant au sélénium il n'avait perdu, au bout de trois ou quatre jours, que quelques milligrammes.

Quelque temps après la publication de ces résultats, MM. Franklin et Krauss firent paraître le Mémoire que j'ai cité plus haut. Ils ont déterminé qualitativement la solubilité de 500 substances dans le gaz ammoniac liquide. Ces substances sont classées en corps extrêmement solubles, très soubles, assez solubles, peu solubles, très peu solubles et insolubles.

L'ammoniac liquide dont ils se sont servis provient du commerce. C'est celui qu'on emploie dans la fabrication de la glace.

L'ammoniac nécessaire aux expériences était amené à l'intérieur d'un tube de Dewar, et c'est dans cette réserve qu'ils puisaient au moyen d'une petite pipette deux à trois centimètres cubes qu'ils transportaient dans un tube de verre mince. La substance soumise aux essais était introduite par petites portions, sous forme de poudre, si le corps était solide. On notait alors l'action de l'ammoniac liquide.

MM. Franklin et Krauss comprennent le sélénium parmi les substances solubles à cette température.

Ils ont opéré ensuite à une température éloignée du point d'ébullition du dissolvant sous la pression atmosphérique.

Un tube de verre suffisamment résistant pour supporter une pression assez considérable était placé dans un bain d'ammoniac liquide. Ils y introduisaient une petite quantité de la substance à essayer, puis quelques centimètres cubes de gaz ammoniac liquide. On fermait ce tube à la lampe, tout en le maintenant dans ce bain, puis on l'abandonnait à la température du laboratoire, c'est-à-dire vers 25°.

Voici la conclusion que MM. Franklin et Krauss tirent de leurs expériences :

« Le sélénium se dissout très lentement en donnant une solution qui rappelle celle du soufre. »

Ces expérimentateurs n'indiquent pas s'ils ont desséché le gaz liquide qu'ils achètent dans le commerce, ni s'ils ont purifié le sélénium soumis à ces essais.

Quoi qu'il en soit, en opérant avec du gaz ammoniac pur et anhydre et en y introduisant du sélénium par le procédé donné plus haut, je n'ai pas constaté de solubilité même en faisant varier la température depuis — 30° jusqu'à + 10°.

J'ai opéré aussi avec du gaz ammoniac liquide acheté dans le commerce, mais desséché par un contact prolongé avec de la soude fondue. Dans ces conditions aucune solubilité n'a pu être constatée même à la température ordinaire.

Je conserve au laboratoire depuis plus d'un an quelques centimètres cubes de gaz ammoniac liquide, dans un tube scellé, en contact avec quelques morceaux de sélénium pur. Le liquide n'a pas bruni.

Dans une ou deux expériences où j'ai pu constater une légère coloration, je ne pourrais affirmer que le sélénium ait été complètement desséché.

Ce désaccord entre les résultats de MM. Franklin et Krauss et les précédents vient probablement de ce qu'ils n'ont pas opéré avec du sélénium suffisamment purifié et du gaz liquide absolument anhydre. Il n'y a rien d'étonnant qu'avec le sélénium du commerce ils obtiennent une solution rappelant celle du soufre.

Il était nécessaire d'insister sur ce point. On verra, à propos de l'action du sélénium sur les ammoniums alcalins, combien il était important de connaître la solubilité de ce métalloïde.

Tellure. — Le tellure est complètement insoluble dans

le gaz ammoniac liquide. Les essais ont été faits dans les mêmes conditions que dans le cas du sélénium.

Ce résultat confirme ceux que donnent tous ceux qui ont étudié cette question.

CHAPITRE III.

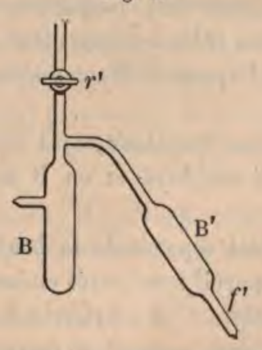
ACTION DES AMMONIUMS ALCALINS SUR L'IODURE D'AZOTE.

Il était intéressant, pour compléter l'étude des propriétés de l'iodure d'azote, de rechercher les résultats auxquels il conduit en réagissant sur les ammoniums alcalins. On se trouve ici en présence de la difficulté provenant du danger qu'offrent les manipulations de ce corps explosif.

Afin de ne pas être obligé de retirer cette substance de l'appareil dans lequel elle est préparée, on a adopté le dispositif suivant :

Au tube Br' de l'appareil ATB, décrit dans le Chap. I, était soudée une petite branche B'. Elle était fermée à la lampe avant la préparation de l'iodure d'azote. Ce dernier corps était obtenu, comme il est indiqué plus haut, dans la branche B; puis la partie A était séparée du reste de

Fig. 3.



l'appareil. Ainsi modifié, il présentait la forme indiquée par la *fig.* 3.

Marche d'une expérience. — L'appareil $Br'B'$ étant mis en communication avec la source de gaz ammoniac, la partie effilée de B′ est coupée et fermée par un petit bouchon de liège. Puis le métal alcalin est introduit en B′. Deux pesées avant et après cette opération donnent le poids du métal mis en expérience. Après avoir mastiqué le tube r' sur le tube de plomb, on ferme à la lampe en f' et l'on fait condenser un peu de gaz ammoniac liquéfié dans les deux branches B et B′.

En B′ on a ainsi une dissolution étendue d'ammonium alcalin que l'on fait couler par petites portions en B en inclinant légèrement l'appareil. Au fur et à mesure que ce liquide bleu arrive au contact de l'iodure d'azote ammoniacal, il se décolore. On constate en même temps un dégagement de gaz assez rapide.

On effectue la décantation de la dissolution d'ammonium alcalin tant qu'il reste de l'iodure d'azote à décomposer. Il est facile de suivre la marche de cette réaction et de n'introduire en B que la quantité d'ammonium alcalin nécessaire, car une trace de métal en excès colore le liquide en bleu clair.

Les gaz dégagés sont recueillis sur la cuve à mercure. Lorsque l'iodure d'azote est complètement décomposé, on ouvre le robinet du tube à dégagement pour laisser le liquide s'évaporer, l'appareil étant maintenu à la température ordinaire.

L'expérience étant terminée, on a en B′ les cristaux du métal alcalin non employé et en B une masse blanche amorphe.

La branche B′ est séparée de la branche B et les deux fragments de l'appareil sont pesés ensemble.

Analyse du résidu. — La branche B est mise en communication avec une trompe à mercure. On recueille ainsi le gaz ammoniac qui a pu être absorbé par la substance.

L'iodure alcalin, qui constitue la masse blanche amorphe contenue dans B, peut être ensuite facilement dosé.

Le métal alcalin, conservé en B', est également bien déterminé. Le poids d'iodure d'azote, soumis à l'action de l'ammonium, est calculé d'après le poids d'iode mis en expérience et l'analyse du liquide décanté dans la branche A au moment de sa préparation.

Enfin l'analyse des gaz recueillis pendant la préparation indique la présence de l'azote mélangé à quelques centimètres cubes d'hydrogène.

Le dégagement d'hydrogène a attiré particulièrement mon attention.

En recueillant séparément le gaz dégagé à différentes époques de l'expérience et en analysant ces différents mélanges, on a constaté que l'hydrogène et l'azote n'étaient jamais dans un rapport constant. Ce rapport dépendait de la rapidité avec laquelle la réaction était conduite. L'hydrogène recueilli ne provenait donc pas de la décomposition de l'iodure d'azote.

Par une expérience directe, on s'est assuré de plus que l'iodure alcalin n'avait pas d'action sur le sodammonium et le potassammonium et qu'il n'existait pas dans ce cas de réaction analogue à celle que M. Joannis ([1]) a indiquée au sujet du chlorure de sodium et du sodammonium. Ces deux composés réagissent l'un sur l'autre en donnant naissance à un corps peu stable, le chlorure de disodammonium $Az^2H^2Na^2Cl$, pendant qu'il se dégage de l'hydrogène.

Enfin le dégagement d'hydrogène est un peu plus considérable avec le potassammonium qu'avec le sodammonium.

L'hydrogène provient donc de la décomposition spontanée des ammoniums alcalins en amidure et hydrogène.

([1]) Joannis, *Comptes rendus*, t. CXII, p. 392.

Les iodures alcalins sont très solubles dans le gaz ammoniac liquéfié. Des expériences directes faites avec de l'iodure de potassium et de l'iodure de sodium ont montré que l'iodure de sodium seul retenait du gaz ammoniac à la température ordinaire sans toutefois former avec ce dernier de combinaison définie. L'iodure de sodium est déliquescent à une température peu élevée dans une atmosphère d'ammoniac.

Voici les détails d'une expérience :

	cc	gr
Sodium mis en expérience..................	//	0,454
Sodium combiné à l'état d'iodure............	//	0,115
Sodium en excès..........................	//	0,329
Iodure d'azote calculé en $AzI^3, 3AzH^3$......	//	0,7305
Iode correspondant........................	//	0,624
Azote correspondant.......................	//	0,0229
Azote dégagé..............................	18,55	0,0233
Hydrogène dégagé..........................	5,45	//
Augmentation de poids de l'appareil après la réaction..............................	//	0,380
Poids d'ammoniac absorbé par l'iodure de sodium................................	//	0,372
Iode combiné à l'état d'iodure de sodium.....	//	0,640
Amidure de sodium calculé d'après le volume d'hydrogène dégagé.....................	//	0,019
Poids de sodium correspondant.............	//	0,0112

Il résulte de ces analyses que les réactions précédentes peuvent être représentées par les formules

$$AzI^3.3AzH^3 + 3AzH^3Na = 6AzH^3 + 3NaI + Az,$$
$$AzH^3Na = AzH^2Na + H.$$

Dans le cas du potassammonium, l'augmentation de poids de l'appareil fermé à la température ordinaire est très faible. Elle correspond à peu près à la formation de l'amidure alcalin.

Enfin dans une expérience où la quantité d'ammonium alcalin n'était pas suffisante pour décomposer tout l'iodure d'azote, on a pu observer que ce dernier se décompose

très rapidement dans une solution ammoniacale d'iodure alcalin. La liqueur devient de plus en plus rouge par suite de la mise en liberté d'iode, et de l'azote se dégage.

CHAPITRE IV.

ACTION DU SODAMMONIUM ET DU POTASSAMMONIUM SUR LE PHOSPHORE ROUGE.

Historique. — Dans l'exposé des essais de préparation des phosphures alcalins, il n'est pas nécessaire de séparer le potassium du sodium. Les méthodes qui ont été employées pour l'un ont également servi pour l'autre. Le plus souvent il faudrait répéter mot pour mot pour le potassium ce qui a été dit au sujet du sodium.

Bunsen (¹) a constaté qu'en décomposant, dans un tube à essais, un composé du phosphore, un phosphate par exemple, par du sodium en morceaux, il y avait formation de phosphure alcalin. Il reconnaissait sa présence par le dégagement d'hydrogène provoqué par l'action de l'eau sur la masse.

Gay-Lussac et Thénard chauffent du potassium dans une atmosphère de phosphure d'hydrogène. Le potassium se combine au phosphore de ce composé.

Ils ont également essayé d'attaquer l'acide phosphorique par le potassium. Ils ont obtenu une masse rouge qui, traitée par l'eau, donnait du phosphure d'hydrogène. Cette masse était un mélange de phosphure et de phosphate de potassium.

Enfin les chimistes ont cherché à combiner directement les métaux alcalins au phosphore. Cette méthode n'a pas été couronnée de succès.

H. Rose (²) chauffe du potassium avec du phosphore

(¹) BUNSEN, *Ann. Pharm.*, t. CXXXVIII, p. 292.
(²) H. ROSE, *Poggend.*, t. XII, p. 547.

dans un courant d'hydrogène jusqu'à l'incandescence et la vaporisation du phosphore en excès.

Gay-Lussac et Thénard avaient obtenu un composé brun chocolat sans éclat métallique. H. Rose, au contraire, prépare une masse rouge cuivre cristallisée présentant l'éclat métallique.

Comme il est nécessaire de chercher à combiner ces deux éléments à l'abri de l'air, on a eu recours à d'autres milieux qu'une atmosphère de gaz exempte d'oxygène.

Magnus (1) a produit l'union directe du phosphore et du potassium sous une couche d'huile de naphte. Quand on ajoute le phosphore au potassium déjà fondu sous le pétrole, l'huile se met à bouillir fortement. Après refroidissement on trouve une masse jaune foncé et boursouflée. Ce corps n'est pas pur. Traité par l'eau, il donne un dépôt de charbon mélangé de phosphure d'hydrogène solide, même quand on emploie du pétrole rectifié plusieurs fois et du métal alcalin exempt de charbon.

Berlé (2) fait cette combinaison du phosphore et du sodium sous l'huile de pétrole à 120°. Il laisse cristalliser par refroidissement et enlève l'excès de phosphore au moyen du sulfure de carbone. Il se forme ainsi une masse noire très grenue.

Vigier (3), qui a appliqué ce procédé à la préparation des phosphures des deux métaux alcalins, prépare de cette façon une masse noire stable dans l'air sec, décomposée par l'humidité.

Enfin, récemment, M. Granger (4) a préparé un grand nombre de phosphures métalliques en faisant agir la vapeur de phosphore sur les métaux. Il a cherché à appliquer

---

(1) MAGNUS, *P. A.*, t. XVII, p. 527.

(2) BERLÉ, *Journ. pr. Chemie*, t. LXVI-LXXIII; *J. B.*, t. DXC; 1855.

(3) *Bull. Soc. Chim.*, t. VII, 1861; *J.*, t. CXVII, 1861.

(4) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7e série, t. XIV, p. 34.

aux métaux alcalins cette méthode qui lui a réussi dans un grand nombre de cas. Mais il s'est heurté aux difficultés exposées dans l'Introduction, difficultés qu'on rencontre très souvent dans l'action directe des éléments sur les métaux alcalins.

M. Granger obtient un phosphure de potassium sous forme de masse brune boursouflée en chauffant le potassium dans la vapeur de phosphore au sein d'une atmosphère d'hydrogène. La réaction, qui s'effectue à 300°, laisse, si l'on maintient cette température, du potassium non altéré, protégé par la couche de phosphure formé. Si l'on porte la température à 600°, tout le potassium est attaqué; mais à ce moment le phosphure alcalin commence à se décomposer. Aussi ce corps volatilisé est-il toujours mélangé de phosphore rouge.

En chauffant le potassium avec le phosphure de mercure, M. Granger n'est pas arrivé à de meilleurs résultats.

Il a essayé alors de tourner la difficulté. Au lieu d'attendre que tout le métal soit attaqué, il conduisait l'action du phosphore de façon qu'il restât un excès de potassium, espérant, par une distillation dans le vide, séparer le métal du phosphore. Malheureusement le phosphore s'est degagé avant que le métal ait commencé à distiller.

M. Granger a constaté également que l'action du potassium sur une solution de phosphore dans le sulfure de carbone ne donne rien.

Ce qui vient d'être exposé peut être répété pour le sodium. Tels sont les essais qui furent faits pour préparer les phosphures alcalins.

Je vais exposer les résultats auxquels j'ai été conduit en employant l'action du phosphore sur les ammoniums alcalins en dissolution dans le gaz ammoniac liquide. Dans un Chapitre précédent ont été données les raisons qui font choisir le phosphore rouge.

Les essais ont été limités aux deux cas où l'un des élé-

ments en présence, le phosphore rouge ou le métal alcalin, est en grand excès par rapport à l'autre.

I. — Action des ammoniums alcalins sur le phosphore en excès.

Dans le Chapitre relatif aux dispositifs, j'ai indiqué le procédé qui donne du gaz ammoniac pur et sec. On y a vu également qu'on pouvait amener dans le condenseur plein de soude fondu un certain volume de gaz liquéfié. En ouvrant légèrement l'un des robinets du condenseur, on balaie complètement l'air contenu dans les tubes abducteurs et les tubes de plomb.

Marche d'une expérience. — L'appareil ATB séché par un courant d'air sec et chaud est fixé sur un support. Les extrémités *e* et *f* sont fermées par deux petits bouchons bien secs. Au moyen d'un petit tube de caoutchouc, on le met provisoirement en communication avec la source d'ammoniac, on chasse l'air de cet appareil par un courant de gaz, tout en le chauffant légèrement avec une lampe à alcool. Lorsqu'il est revenu à la température ordinaire, on replace les bouchons en *e* et *f* et l'on ferme les robinets *r* et *r'* (voir *fig.* 2, p. 15).

L'appareil est alors porté ainsi plein de gaz ammoniac à la pression normale sur le plateau d'une balance. On en fait la tare.

Après cette pesée, on le replace sur son support et on le met de nouveau en communication avec la source de gaz ammoniac. On enlève le bouchon *e* et l'on introduit dans la branche A les morceaux de phosphore; car on emploie le phosphore rouge en morceaux et non en poudre. La petite quantité de phosphore blanc que peut contenir encore ce phosphore rouge ne modifie pas la marche générale de l'expérience. Il est préalablement lavé à l'eau distillée, jusqu'à ce que cette dernière ne soit plus acide. Il est essuyé et séché dans un courant de gaz ammoniac.

Une nouvelle pesée de l'appareil clos donne le poids de phosphore mis en réaction.

Après cette seconde pesée l'appareil est replacé sur son support et mis en communication avec la source de gaz ammoniac. Tout en maintenant le courant de gaz ammoniac, on introduit le métal alcalin dans la branche A, où se trouve déjà le phosphore.

Pour cela le métal alcalin, préalablement purifié par distillation, était fondu dans un petit tube au milieu d'une atmosphère d'hydrogène sec purifié par son passage sur de la tournure de cuivre chauffée. L'hydrogène se dessèche en passant dans une série de tubes remplis de potasse fondue et d'anhydride phosphorique. Le métal alcalin est aspiré dans un petit tube effilé, et cette faible quantité est ensuite, pendant qu'elle est encore liquide, introduite dans la branche A par la pointe effilée *e*. Ceci se fait en soufflant avec précaution dans le tube où le métal a été aspiré.

Il faut avoir soin de ne pas chauffer le métal trop au delà de son point de fusion, parce que le potassium, par exemple, à cette température attaque le verre. Il doit être également introduit absolument exempt d'oxyde. Cette opération assez délicate réussit très bien lorsqu'on en a pris l'habitude.

Après l'introduction du métal alcalin, on referme *e* avec son bouchon, on tourne le robinet *r* et l'on enlève le petit tube de caoutchouc. L'appareil, reporté sur le plateau de la balance, est soumis à une nouvelle pesée. L'augmentation de poids donne le poids du métal alcalin introduit en A.

Cette quantité déterminée, on replace l'appareil sur son support et l'on mastique le tube à robinet *r* d'une façon définitive sur le tube de plomb qui communique avec la petite branche du manomètre.

Le robinet *r* étant ouvert, on ferme à la lampe les deux

extrémités effilées *e* et *f*. Les deux fragments de verre provenant de la fusion de *e* et *f*, ainsi que les deux petits bouchons de liège qui ont servi aux pesées, sont portés sur le plateau de la balance. Le poids de ces objets est déterminé et retranché du poids total. Ce nombre ne figure plus dans les pesées ultérieures.

On rétablit la communication avec le réservoir de gaz liquide et la branche A plongée dans un mélange de glace et de sel. L'ammonium alcalin se forme et se dissout dans l'excès d'ammoniac liquide. Lorsque tout le métal alcalin a disparu, on a dans le tube un liquide mordoré, si la solution de l'ammonium alcalin est saturée, ou un liquide bleu indigo foncé si la solution est plus étendue avec des reflets plus ou moins métalliques selon la concentration.

Le phosphore rouge, sans action sur le métal solide à la température ordinaire, réagit au contraire sur cette dissolution. La liqueur d'abord mordorée devient lentement verdâtre. Au sein du liquide se forment des masses jaunes qui restent en suspension et se collent aux parois du tube. En refroidissant le tube B et en chauffant avec la main la branche A, on provoque l'ébullition du liquide pour en agiter les différentes couches. Au bout de vingt-quatre ou quarante-huit heures, suivant le poids des éléments mis en présence, la liqueur a pris une teinte rouge foncé qui rappelle celle du brome. Elle est parfaitement limpide et, si la concentration n'est pas trop grande, elle permet d'apercevoir au fond du tube les morceaux de phosphore non attaqués.

Pendant cette réaction et surtout au début, il se dégage de l'hydrogène. On s'en aperçoit par l'augmentation de pression qu'indique le manomètre à air comprimé. On ouvre légèrement le robinet du tube à dégagement soudé sur la petite branche de ce manomètre, et l'on fait sortir les gaz bulle à bulle. On les recueille dans une éprouvette placée sur une petite cuve à mercure et contenant une

dizaine de centimètres cubes d'eau. Le gaz ammoniac est absorbé et l'hydrogène se rassemble à la partie supérieure de l'éprouvette. En ouvrant de temps en temps on recueille ainsi l'hydrogène qui provient de la décomposition spontanée de l'ammonium alcalin en hydrogène et amidure. Cette propriété, signalée par M. Joannis, a été indiquée dans l'Introduction en même temps que les autres propriétés des ammoniums alcalins

$$Az^2H^6Na^2 = 2AzH^2Na + H^2.$$

A une molécule d'hydrogène correspond une molécule d'ammonium décomposé. De la quantité d'hydrogène qui se dégage pendant la préparation on déduit le poids de sodammonium transformé en amidure. Ce volume d'hydrogène toujours très faible varie d'une expérience à l'autre. Il est compris en général entre 15 et 25^{cc}. Le dégagement est surtout abondant au début de l'expérience.

Après plusieurs jours de repos, l'appareil étant maintenu dans la glace fondante, on fait passer le liquide rouge, en inclinant l'appareil, du tube A dans le tube B, à travers le tampon de coton de verre, qui retient le phosphore non attaqué. Ce résidu est lavé par des distillations répétées d'ammoniac liquéfié.

Ces lavages s'exécutent en condensant l'ammoniac liquide dans la branche A, où se trouvent les morceaux de phosphore non combiné et en faisant repasser ce liquide en A. On continue ces opérations jusqu'à ce que le gaz liquide en contact avec le phosphore reste incolore.

La branche B étant maintenue à 0°, on laisse dégager peu à peu l'ammoniac. Le liquide rouge en s'évaporant abandonne une masse amorphe rouge orangé. Le robinet du tube à dégagement reste ouvert jusqu'à ce que la matière maintenue à 0° ne laisse plus dégager une seule bulle de gaz pendant une heure ou deux.

Les deux branches A et B sont séparées à la lampe. On

s'arrange de façon à isoler complètement la partie du tube T où se trouve le tampon de coton de verre filé.

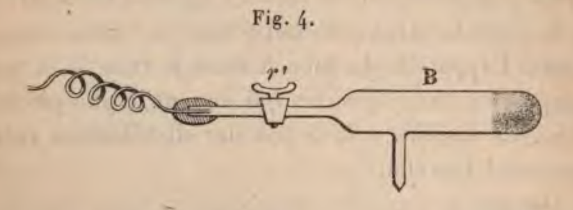
Le robinet r étant fermé, on enlève le mastic qui réunit cette branche au tube de plomb. Le mastic adhérent à l'appareil est dissous dans un mélange d'alcool et d'éther, et les trois parties de l'appareil bien lavées à l'eau distillée et séchées sont portées sur le plateau de la balance.

On constate une augmentation de poids.

La branche A est ensuite pesée seule, puis ouverte. Les morceaux de phosphore qu'elle contient sont traités par l'acide azotique étendu et transformés en acide phosphorique. Dans cette liqueur le phosphore est dosé à l'état de pyrophosphate de magnésium. Une nouvelle pesée du tube A vide fournit le poids de la matière laissée dans cette branche.

Le tube B est mis en communication avec une trompe Schlœsing et plongé dans un bain d'huile dont on élève

Fig. 4.



peu à peu la température. Un courant d'eau froide refroidit le masticage et l'empêche de fondre.

Sans faire le vide on recueille d'abord le gaz qui se dégage sous la cuve à mercure de la trompe. C'est du gaz ammoniac. Vers 180° on ne voit presque plus de bulles apparaître. On élève un peu la température et l'on fait le vide. Le robinet r' étant fermé, on détache le tube B. Après l'avoir débarrassé du mastic, on le pèse. La différence de poids observée représente le poids du gaz ammoniac dégagé. Ce nombre est fourni d'autre part par le dosage du gaz recueilli.

Le corps, qui était obtenu rouge orangé, devient, après cette opération, rouge plus clair.

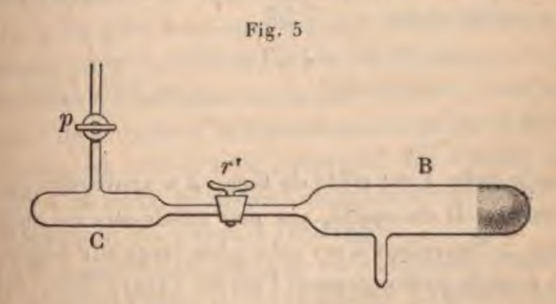
En présence de traces d'humidité il devient couleur chocolat. A l'air humide il se décompose avec dégagement de chaleur et de lumière. La masse est projetée de tous côtés en donnant des étincelles et en produisant du phosphure d'hydrogène qui s'enflamme spontanément avec formation de fumées blanches d'anhydride phosphorique. En même temps elle abandonne un résidu brun qui devient bientôt jaune orangé.

Le phosphure alcalin ainsi préparé n'est pas maniable à l'air. De plus, il n'est pas facile de le détacher du tube dans lequel il est enfermé.

Pour en faire l'analyse on le traite par l'acide chlorhydrique étendu, qui le décompose avec production d'hydrogène et de phosphure d'hydrogène. Ces gaz sont recueillis sur la cuve à mercure et analysés. Mais cette réaction dégage une chaleur énorme. Elle exige beaucoup de précautions pour éviter les pertes de matière et les explosions. Voici le dispositif qui a été adopté.

Une chambre en verre C, d'une capacité de 20^{cc} environ, munie d'un robinet en verre tenant bien le vide, est soudée

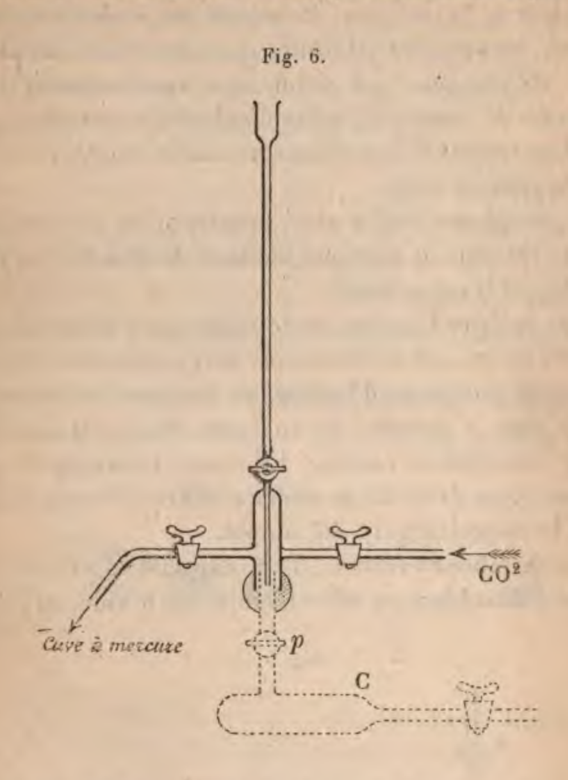
Fig. 5



au tube de la branche B qui contient le phosphure alcalin. Le robinet r' étant fermé, on fait le vide dans la chambre C et l'on ferme *p*.

Il s'agit maintenant d'introduire le réactif. Cette opération s'effectue au moyen de l'appareil suivant. Il se compose d'un tube à entonnoir T, de 50^{cm} de hauteur et $0^{cm},5$ de diamètre, muni d'un petit robinet. A 4^{cm} de ce

Fig. 6.



dernier le tube T est effilé de façon à n'avoir plus que 1^{mm} de diamètre. Il est soudé, un peu au-dessus de sa partie rétrécie, à l'intérieur d'un tube plus large sur lequel sont soudés dans le prolongement l'un de l'autre deux tubes à robinet. L'un N communique avec un appareil à gaz carbonique, l'autre L va déboucher sous la cuve à mercure.

La branche B, munie de sa chambre C où le vide a été

produit, après avoir été pesée est mastiquée en M de telle façon que le tube effilé *i* pénètre un peu dans le tube à robinet *p*. Puis, ouvrant L et N, on chasse l'air, qui reste enfermé dans l'appareil, par un courant de gaz carbonique.

Le tube T étant rempli d'acide chlorhydrique étendu, on ferme le robinet N et en ouvrant légèrement le robinet K on fait écouler quelques centimètres cubes du réactif en M. Puis, ouvrant avec précaution le robinet *p*, on fait entrer le liquide dans la chambre C. En répétant plusieurs fois cette opération on achève de remplir cette chambre. Enfin en ouvrant le robinet *r'* et inclinant un peu l'appareil on fait entrer l'eau acidulée en B. La réaction est très vive, mais les gaz formés repoussent le liquide en C et se dégagent sur la cuve à mercure. On laisse la température de B s'abaisser un peu et l'on fait pénétrer une nouvelle quantité de réactif; et ainsi de suite jusqu'à ce que la substance soit entièrement décomposée. Lorsque cette décomposition est terminée, on balaie l'espace NML par un courant de gaz carbonique.

Cette disposition a été employée dans le cours de ce travail toutes les fois qu'on a eu à faire réagir un liquide quelconque sur une substance altérable à l'air ou qu'on ne pouvait détacher du tube dans lequel elle s'était formée.

On a vu plus haut que le corps rouge contenu dans B dégageait, sous l'action de l'acide chlorhydrique étendu, du phosphure d'hydrogène et de l'hydrogène. Cette réaction produit de plus dans la liqueur un corps jaune orangé qui se forme en très grande quantité. De l'acide azotique ajouté à ce mélange dissout complètement ce corps jaune en dégageant des vapeurs rutilantes.

La liqueur limpide obtenue était évaporée plusieurs fois et reprise par l'acide azotique étendu. Le résidu était enfin dissous dans l'eau.

Dans un volume déterminé de cette solution le phosphore

était dosé à l'état de phosphate de bismuth, et le sodium à l'état de sulfate dans la liqueur filtrée débarrassée du nitrate de bismuth en excès par un courant d'hydrogène sulfuré.

Un certain nombre d'expériences furent faites pour déterminer la composition du corps jaune provenant de la décomposition du phosphure par l'acide chlorhydrique.

Cette substance filtrée sur un tampon de coton de verre était lavée rapidement à l'eau, puis introduite dans des nacelles de porcelaine. Ces dernières étaient introduites avec de l'anhydride phosphorique et de la soude fondue dans un tube de verre qui communiquait avec une trompe à mercure. On chauffait ainsi ces nacelles à 100° et dans le vide.

Un poids déterminé de cette substance bien desséchée, placé dans un petit tube de verre, était introduit au fond d'un long tube en verre de Bohême, fermé à l'une de ses extrémités. Un tampon de coton de verre séparait ce petit tube d'une longue colonne de cuivre réduite. Le long tube de verre communiquait par son extrémité ouverte avec une trompe de Schlœsing qui permettait de recueillir les gaz obtenus en y faisant le vide.

On chauffait le tube ainsi préparé au moyen d'une grille à gaz après y avoir fait le vide. La colonne de cuivre étant portée au rouge sombre, on décomposait la substance par la chaleur en élevant peu à peu la température de la portion du tube où elle était placée (M. Amat).

Une des expériences a porté sur $0^{gr},238$ de matière. Le gaz recueilli était formé uniquement de $40^{cc},32$ d'hydrogène. Le corps jaune contenait donc en poids $1^{gr},552$ pour 100 d'hydrogène.

Cette combinaison était donc du phosphure d'hydrogène solide. Théoriquement l'expérience précédente aurait dû fournir $41^{cc},5$ d'hydrogène, c'est-à-dire en poids 1,59

pour 100. Il faut se rappeler que le phosphure d'hydrogène solide se décompose lentement en hydrogène et phosphore rouge. Du reste, le corps rouge orangé obtenu devenait avec le temps de plus en plus rouge.

Voici quelques résultats d'une expérience sur l'action du phosphore rouge en excès sur le sodammonium.

		En milliatomes.
Poids du phosphore rouge mis en expérience	$3^{gr},1255$	100,822
Poids du sodium	$0^{gr},7255$	31,543
Augmentation de poids de l'appareil pendant l'expérience	$1^{gr},5965$	
Hydrogène dégagé pendant la préparation	$21^{cc},10$	
Amidure correspondant		1,902
Phosphore en excès	$0^{gr},340$	10,967
Perte de poids de la branche B chauffée à 200° au bain d'huile	$1^{gr},564$	
Poids du corps rouge contenu dans la branche B	$3^{gr},544$	
Phosphure d'hydrogène dégagé pendant l'action de l'acide chlorhydrique étendu		7,267

Analyse du résidu :

Poids du phosphore	82,852
» du sodium	29,641

Tous ces nombres conduisent à la composition donnée dans le Tableau suivant :

	Calculé.	Trouvé.
P	80,18	79,13
Na	19,82	19,34
	100,00	98,47

La formule du corps rouge orangé obtenu après l'évaporation de l'ammoniac liquide est donc $P^3Na, 3AzH^3$.

Sous l'action de la chaleur il perd les 3 molécules d'ammoniac combiné pour donner le phosphure rouge, dont la formule correspond à P^3Na.

La composition de ce corps peut être rapprochée du sel de sodium Az^3Na correspondant à l'acide azothydrique.

Ce corps, traité par l'eau, donne une poudre brune, qui devient peu à peu jaune, qui n'est autre chose que du phosphure d'hydrogène solide. Il se dégage en même temps de l'hydrogène et de l'hydrogène phosphoré. La liqueur contient de l'hypophosphite de sodium.

Sous l'action de la chaleur ce phosphure alcalin perd, à partir de 350°, une grande partie de son phosphore.

Potassammonium. — La marche d'une expérience est la même que dans le cas précédent. L'analyse est calquée sur celle qui vient d'être décrite.

On obtient aussi un liquide rouge qui laisse après évaporation un corps rouge foncé qui, sous l'action de la chaleur, donne un dégagement de gaz ammoniac. La perte de poids observée pendant cette opération est sensiblement égale à l'augmentation de poids de l'appareil après sa préparation diminuée de celui de AzH^2 correspondant à l'amidure formé. Cette correction est en général assez faible.

Cependant, dans le cas présent, l'amidure de potassium, soluble dans l'ammoniac liquide, est entraîné avec le phosphure et ne peut en être séparé.

Les propriétés physiques et chimiques de ce composé sont identiques avec celles du phosphure de sodium correspondant. Il en diffère en ce qu'il contient une proportion plus grande de phosphore. Sa formule correspond en effet à P^5K. Il absorbe 3 molécules de gaz ammoniac. Le liquide rouge obtenu dans l'action du potassammonium sur le phosphore rouge en excès est donc une dissolution du corps $P^5K, 3AzH^3$.

Voici quelques résultats d'une expérience :

		En milliatomes.
Poids du phosphore rouge mis en expérience	2gr,165	
Poids du potassium	0gr,515	
Augmentation de poids	1gr,089	
Hydrogène dégagé pendant la préparation	25cc,01	
Amidure de potassium correspondant	1cc,123	2,252
Phosphore en excès	0gr,472	15,252
Perte de poids de la branche B soumise à l'action de la chaleur	0gr,927	
Phosphure d'hydrogène dégagé pendant l'attaque par l'acide chlorhydrique du corps rouge		5,239
Poids du corps rouge + amidure contenu dans la branche B	2gr,263	

Analyse du résidu, dont on retranche le poids de AzH^2K calculé :

Phosphore	50,631
Potassium	13,098

Tous ces résultats conduisent à la composition donnée dans le Tableau suivant :

	Calculé.	Trouvé.	
P....	79,89	80,95	Rem. 13,098 — 2,252 = 10,846
K....	20,10	19,78	
	99,99	100,73	

II. — Action des ammoniums alcalins en excès sur le phosphore rouge.

Sodium. — La marche d'une expérience est à peu près la même que celle qu'on a suivie dans le cas où le métalloïde est en excès. Le sodium et le phosphore sont introduits dans la branche A et pesés. On détermine le poids de l'appareil plein d'ammoniac au début de l'expérience.

Le phosphore est introduit sous la forme de petits grains de façon à rendre l'attaque plus rapide.

Dès que le sodammonium est formé, il entre en réaction avec le phosphore. La liqueur d'abord mordorée devient lentement plus bleue, puis verdâtre. Des cristaux blancs brillants apparaissent sur les parois du tube. Au sein de la liqueur on perçoit nettement la formation d'un corps jaune serin. Il se produit également des masses d'un rouge orangé, surtout à la partie inférieure du tube. Mais en provoquant de temps en temps l'ébullition de la liqueur on finit, en général, par les faire disparaître.

Lorsque tout le phosphore est entré en combinaison, la liqueur est bleu indigo clair ou verdâtre, suivant la proportion de sodammonium en excès. Cette préparation dure, en général, sept à huit heures. Pendant ce temps, on recueille, par le procédé déjà indiqué, sous la cuve à mercure, un certain volume d'hydrogène; on n'en obtient qu'une très petite quantité par rapport aux poids des éléments mis en présence.

On décante alors la liqueur de A en B à travers le tampon de coton de verre. Le sodammonium passe en grande partie le premier, entraînant avec lui un peu de corps jaune. Le lavage de A est effectué comme on l'a indiqué dans les préparations précédentes. L'ammoniac liquide condensé en A conserve, même après plusieurs décantations, une teinte jaune verdâtre; lorsqu'il n'y a plus de sodammonium en A, il est jaune serin. Il baigne alors des cristaux qui paraissent jaunes. Le liquide prend une coloration jaune au contact de ce corps; cette coloration est d'autant plus longue à se former que les lavages durent depuis plus longtemps.

L'appareil étant maintenu à 0°, l'évaporation du liquide s'effectue. Le sodammonium contenu en B se dissocie en abandonnant des cristaux brillants de sodium qui se détachent nettement sur le dépôt jaune qui couvre les

parois du tube. En A reste une poudre cristalline jaune.

Après l'évaporation complète à 0°, les deux branches A et B sont séparées à la lampe, les robinets sont fermés et les deux parties de l'appareil sont portées sur le plateau d'une balance. On note l'augmentation de poids acquise.

On fait le vide dans les deux branches, tout en les maintenant au bain-marie à une température voisine de 100°. On ne recueille que du gaz ammoniac; on trouve parfois quelques centimètres cubes d'hydrogène.

L'appareil, qui a été pesé avant cette opération, est pesé de nouveau. Cette nouvelle pesée indique une perte de poids qui est toujours inférieure au nombre qu'on a trouvé pour l'augmentation du poids de l'appareil après la préparation. Le corps retient donc de l'ammoniac.

Après cette première partie de l'expérience on avait donc en B une masse jaune et du sodium brillant et cristallisé, et en A une poudre jaune cristalline.

Si l'on traite B par de l'eau froide, on a un dégagement de gaz sans résidu solide. Ces gaz sont de l'hydrogène et du phosphure d'hydrogène. Enfin l'analyse des cristaux jaunes contenus en A ne donnait pas de résultats concordants; mais, en attribuant l'hydrogène recueilli dans l'action de l'eau sur la branche B à l'action du sodium seul sur ce réactif, on constatait que le poids du sodium combiné déduit du calcul fait avec cette hypothèse serait sensiblement en atomes avec le phosphore introduit dans le rapport de 3 à 1.

C'est jusqu'ici le seul résultat satisfaisant auquel conduisent les expériences précédentes.

Les cristaux jaunes recueillis en A ne donnant pas à l'analyse de résultats concordants, on pouvait se demander s'ils constituaient un corps homogène.

Ils furent retirés de A et placés dans une des branches d'un appareil semblable au précédent plein de gaz ammoniac et mis en communication avec la source de gaz liquide. Après condensation de ce dernier sur les cristaux,

on constata qu'ils paraissaient insolubles, mais qu'ils coloraient le liquide en jaune serin. Ce dernier fut décanté et le gaz condensé de nouveau dans la branche contenant les cristaux. Le liquide resta quelques heures incolore, puis devint jaune. Ces opérations furent répétées pendant plusieurs jours. La teinte des cristaux diminuait peu à peu, mais sans disparaître complètement. Dans une expérience, une pesée effectuée après ces lavages indiqua une perte de 22^{mgr} pour 635^{mgr} de substance.

L'action de l'eau sur ces cristaux était intéressante. Ils se dissolvaient dans ce réactif avec dégagement de chaleur, mais sans production de gaz. C'est à peine si dans certains cas on a eu 1^{cc} ou 2^{cc} d'hydrogène phosphoré. Lorsque les lavages avaient été prolongés, ils se dissolvaient en ne donnant que des traces de ce gaz.

Enfin ils furent introduits dans une petite cellule très aplatie, à faces parallèles, remplie d'hydrogène. Avec cette disposition, ils purent être examinés au microscope. Plusieurs échantillons furent soumis à cet examen. On remarqua que la coloration jaune diminuait avec les lavages. Quelques-uns, sans changer de forme cristalline, étaient devenus incolores.

L'étude de la liqueur provenant de l'action de l'eau sur ces cristaux indiqua la présence de la soude et de l'ammoniaque. Son analyse se fit en déterminant l'alcalinité totale et en dosant le sodium à l'état de sulfate. L'ammoniac était évalué par la méthode ordinaire. Ces résultats indiquèrent qu'on avait affaire à des cristaux d'amidure de sodium AzH^2Na, colorés en jaune par une autre substance. On sait en effet qu'on a : $AzH^2Na + H^2O = AzH^3 + NaOH$. Cette dissolution se fait sans dégagement de gaz.

Mais le poids d'amidure alcalin formé dans cette réaction est bien supérieur à celui qui correspond à la décomposition spontanée de l'ammonium alcalin. Ce dernier est connu d'après le volume d'hydrogène recueilli pendant la préparation. Or il n'est le plus souvent que le $\frac{1}{10}$ de celui

qui est resté en A. On ne peut donc attribuer la formation de ce dernier à la décomposition spontanée de l'ammonium alcalin.

D'autre part, on peut effectuer l'expérience en bornant les lavages à la décantation du sodammonium en excès de A en B. Après évaporation on sépare les deux branches l'une de l'autre. Si l'on étudie l'action de l'eau ou de l'acide chlorhydrique sur les substances contenues dans les tubes A et B, on arrive aux conclusions suivantes :

Le sodium en excès et le corps jaune de B donnent un dégagement d'hydrogène et de phosphure d'hydrogène sans résidu solide. La liqueur obtenue n'indique pas la présence d'un composé du phosphore. Dans le cas de l'attaque par l'eau, cette liqueur est fortement alcaline.

Le corps jaune et l'amidure de sodium de A donnent seulement de l'hydrogène phosphoré. Il n'y a pas de traces d'hydrogène. La liqueur qui en résulte n'indique pas non plus la présence d'un composé de phosphore. Dans le cas de l'attaque par l'eau, elle est fortement alcaline.

De plus, le poids du phosphore contenu dans le phosphure d'hydrogène recueilli dans ces deux opérations représente sensiblement le poids du phosphore mis en expérience.

De toutes ces observations il faut donc conclure que le corps jaune traité par l'eau ou l'acide chlorhydrique étendu perd tout son phosphore à l'état de phosphure d'hydrogène gazeux, et que l'hydrogène peut être considéré comme provenant uniquement de l'attaque du sodium en excès. Ce dernier ne pourra donc être déduit que du dosage de ce gaz dans l'action de l'eau ou de l'acide chlorhydrique étendu.

Enfin, si l'on retranche de l'augmentation de poids, déterminée après la perte de l'ammoniac dans le vide à 100°, le poids de l'amidure provenant de la décomposition spontanée du sodammonium, on constate que ce nombre représente sensiblement le poids de l'amidure laissé en A après les lavages à l'ammoniac liquide.

D'après les expériences précédentes, le corps jaune correspondrait à la formule $P^2H^3Na^3$. Les cristaux jaunes seraient de l'amidure de sodium coloré en jaune par ce dernier corps.

La réaction qui a eu lieu dans le tube A peut donc être représentée par

$$(a) \quad 6AzH^3Na + 2P = P^2H^3Na^3 + 3AzH^2Na + 3AzH^3.$$

Voici quelques résultats numériques :

	I.			
		En milliatomes.		En milliaton
Sodium mis en expérience......	0gr,6293	27,360	1gr,5372	66,83
Phosphore....................	0gr,2302	7,425	0gr,5745	18,53
Hydrogène dégagé pendant la préparation....................	20cc,07	1,797	50cc,13	4,49
Augmentation de poids de l'appareil........	0gr,6073	"	1gr,2887	"
Perte de poids (gaz ammoniac) quand on chauffe le corps obtenu un peu au-dessus de 100°	0gr,393	"	0gr,771	"
Sodium en excès, calculé d'après la quantité d'hydrogène dégagé sous l'action de l'eau..... ...	"	3,179	"	6,65
Phosphure d'hydrogène dégagé pendant la décomposition par l'eau ou l'eau acidulée (phosphore correspondant)........	"	7,395	"	18,47
Sodium correspondant à l'amidure alcalin formé pendant la préparation................	"	13,081	"	32,35
Amidure de sodium provenant de la décomposition spontanée du sodammonium...............	"	1,797	"	4,49
Sodium combiné au phosphore..	"	11,160	"	27,82

d'où

	I.	II.	Théorie.
$\frac{\text{Na combiné au phosphore}}{\text{phosphore}}$ ...	1,509	1,505	1,5
$\frac{\text{Na combiné au phosphore}}{\text{amidure de sodium}}$ ...	0,990	0,998	1,0

Ce corps, au contact de l'air humide, disparaît avec production de phosphure d'hydrogène gazeux, sans laisser de résidu de phosphore rouge. Traité par les acides et l'eau, il donne lieu aux réactions suivantes :

$$P^2H^3Na^3 + 3HCl = 3NaCl + 2PH^3,$$

$$(b) \qquad P^2H^3Na^3 + 3H^2O = 3NaOH + 2PH^3.$$

Chauffé dans le vide, après avoir perdu un peu de gaz ammoniac qu'il retient, le corps $P^2H^3Na^3$ laisse dégager, à partir de 100°, du phosphure d'hydrogène et un peu d'hydrogène, et de 150° à 200°, au contraire, la proportion d'hydrogène phosphoré diminue beaucoup. Enfin, de 200° à 300°, le gaz recueilli n'est que de l'hydrogène. La somme des poids de l'hydrogène pur et de l'hydrogène correspondant au phosphure d'hydrogène représente sensiblement la quantité théorique d'hydrogène contenu dans $P^2H^3Na^3$. Le résidu provenant de cette calcination est noir. Il n'est pas possible de le détacher du verre, qui semble un peu attaqué.

On voit qu'on ne peut guère obtenir le corps $P^2H^3Na^3$ que mélangé soit à du sodium cristallisé, soit à des cristaux d'amidure alcalin.

Il semble, d'après cela, qu'on aurait avantage à mettre en présence des poids de sodium et de phosphore dans des proportions à peine supérieures au rapport de 3 à 1. On éviterait ainsi les lavages au gaz ammoniac exécutés pour entraîner le sodammonium en excès. Mais l'expérience montre que, si l'on n'opère pas avec un excès suffisant de sodium, la réaction (*a*) n'est plus seule à se produire. On constate la formation de composés difficiles à déterminer. On peut cependant affirmer la présence du corps PH^2Na, auquel M. Joannis [1] a donné le nom de *phosphidure de sodium* et qu'il a obtenu dans l'action du

(1) JOANNIS, *Comptes rendus*, t. CXIX, p. 557.

phosphure d'hydrogène sur une solution de sodammonium dans le gaz ammoniac liquide.

Potassium. — Si l'interprétation de la réaction du sodammonium en excès sur le phosphore rouge a été pénible, celle de la réaction analogue du potassammonium sur le même métalloïde présente des difficultés matérielles insurmontables.

Dans ce cas, après évaporation, on a constaté la présence d'un corps couleur de terre mélangé à des aiguilles brillantes. Les parois étaient tapissées de masses jaunes. Les lavages n'ont pas permis de séparer les substances les unes des autres.

J'ai essayé de séparer mécaniquement le corps couleur de terre, mais j'ai dû y renoncer, parce qu'il détone au choc et en présence de traces d'air humide avec production de gerbes d'étincelles.

CHAPITRE V.

ACTION DU SODAMMONIUM ET DU POTASSAMMONIUM SUR L'ARSENIC.

Historique. — Gay-Lussac et Thénard ont obtenu les arséniures alcalins en combinant 3 parties d'arsenic et 1 partie de métal alcalin. La réaction se fait avec dégagement de chaleur. L'arséniure de sodium ainsi préparé est une masse d'un gris blanc, grenue, sèche.

En faisant passer de l'arséniure d'hydrogène sur du potassium chauffé, Gay-Lussac et Thénard ont obtenu un arséniure de potassium auquel ils donnent la formule As^2K^3. Ces auteurs dosent le potassium non combiné par la quantité d'hydrogène mis en liberté dans son action sur l'eau.

L'électrolyse de la potasse avec de l'arsenic comme électrode négative a donné à Davy un corps gris sombre. Attaqué par l'eau, ce corps donne de l'hydrogène arsénié, tandis que le potassium contenu dans le corps donne de

l'hydrogène. Il se forme en même temps de l'arséniure d'hydrogène solide sous forme d'une poudre brune.

Soubeiran a fondu ensemble 3 atomes de potassium et 3 atomes d'arsenic dans un tube chauffé au rouge. Cette masse, traitée par l'eau, donne $\frac{1}{8}$ d'hydrogène, qu'il attribue au potassium qui n'est pas entré en combinaison, $\frac{6}{8}$ d'arséniure d'hydrogène gazeux et $\frac{1}{8}$ d'arséniure d'hydrogène solide [1].

Gehlen, en chauffant de l'arsenic avec de l'hydrate de potasse jusqu'au rouge naissant, a obtenu, en même temps qu'un dégagement d'hydrogène, une masse d'un brun foncé qui, traitée par l'eau, donnait de l'arséniure d'hydrogène gazeux.

Landolt a pu combiner 1 partie d'arsenic et 1 partie de sodium. Il avait, comme résidu, une masse d'un blanc d'argent et à cassure cristalline dans laquelle se trouvait parfois une partie amorphe d'un brun clair. Pour cette opération, il chauffait de l'arsenic en poudre fine jusqu'à l'apparition de vapeurs d'arsenic; il retirait alors le creuset du feu et y projetait du sodium. Le creuset, refermé aussitôt, était agité pour mélanger la masse. Il ajoutait du sodium jusqu'à ce que le mélange devînt fluide. Ce corps s'enflammait sous le choc.

Enfin, Gay-Lussac et Thénard, en chauffant 1 partie d'arsenic et 2 parties de sodium, ou bien en chauffant du sodium dans de l'arséniure d'hydrogène, ont obtenu une masse terreuse, brune, qui s'oxydait rapidement à l'air et que l'humidité décomposait en hydrogène arsénieux gazeux et solide.

Après avoir étudié l'action des ammoniums alcalins sur le phosphore rouge, je me suis proposé de rechercher si l'on pouvait arriver à préparer des composés analogues en remplaçant le phosphore par l'arsenic.

Action du sodammonium en excès sur l'arsenic. — Tandis qu'avec le phosphore j'avais pu préparer des com-

---

(1) SOUBEIRAN, *J. Pharm.*, t. XVI, p. 353.

posés différents suivant que le métalloïde ou le sodammonium était en excès, avec l'arsenic, au contraire, j'ai obtenu le même composé $AsNa^3, AzH^3$.

J'ai déjà eu l'occasion d'indiquer comment l'arsenic était purifié. L'arsenic, d'abord distillé dans un gaz inerte, était distillé dans le vide. Plusieurs analyses ont démontré que ce corps ainsi obtenu était pur.

Après avoir fermé à la lampe les deux branches A et B, on fait condenser le gaz ammoniac dans la branche A, où se trouvent déjà le sodium et l'arsenic. Ce dernier corps est donc au milieu d'une solution de sodammonium dans le gaz ammoniac liquéfié.

Au bout de quelques heures, la coloration modérée de cette dissolution commence à diminuer d'intensité. Il se dépose au fond de la branche A un corps rouge brique. Lorsque la réaction est terminée et que tout l'arsenic a disparu, on fait passer la dissolution de sodammonium en excès dans la branche B à travers le tampon de coton de verre placé dans le tube étroit T, et on lave le composé resté en A avec du gaz ammoniac liquéfié dans lequel il est peu soluble. Ces lavages s'exécutent avec les précautions précédemment indiquées dans les essais sur le phosphore.

Après les lavages, il ne reste plus qu'un corps rouge brique, légèrement soluble dans le gaz ammoniac liquéfié, auquel il communique une coloration verdâtre. Cette dissolution, évaporée lentement, laisse déposer des cristaux très petits.

Ce composé rouge brique correspond à la formule $AsNa^3, AzH^3$.

	Trouvé.		
	I.	II.	Calculé.
Na........	42,62	42,35	42,86
As........	46,98	46,34	46,58
AzH^3......	10,33	10,69	10,56
	99,93	99,38	99,99

Chauffé dans le vide, ce corps perd son ammoniac et devient noir.

Il contient des traces d'amidure de sodium AzH^2Na, provenant de la décomposition spontanée du sodammonium.

Le dosage de l'hydrogène dégagé simultanément pendant la préparation, en général quelques centimètres cubes, a permis de tenir compte de l'amidure formé, dans le calcul de la composition du produit obtenu.

L'ammoniac combiné est donné par l'augmentation de poids de l'appareil diminué du poids de AzH^2 correspondant à l'amidure formé pendant la préparation.

Pour analyser cet arséniure, on l'a traité par l'acide azotique seul, soit par l'acide chlorhydrique, puis l'acide azotique. L'action de ce dernier acide est prolongée jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de résidu solide. Dans la liqueur qui en résulte, on dose l'arsenic soit à l'état de sulfure, soit à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien. A cette quantité d'arsenic, il faut ajouter celle qui correspond à l'arséniure d'hydrogène qui se dégage avec de l'hydrogène toutes les fois que l'on fait agir un acide sur un arséniure alcalin.

L'ammoniac est dosé par la perte de poids qu'éprouve le composé lorsqu'on le chauffe dans le vide.

Ce corps est attaqué par l'air humide. La réaction est très vive. Il se produit des étincelles. L'arséniure d'hydrogène formé s'enflamme en donnant des couronnes blanches d'anhydride arsénieux. Il reste un corps brun qui est de l'arséniure d'hydrogène solide.

Comme on le voit, l'action du sodammonium en excès sur l'arsenic est bien différente de celle du premier corps sur le phosphore rouge dans les mêmes conditions.

Action du potassammonium en excès sur l'arsenic. — L'arsenic et le potassium sont introduits dans la même branche A de l'appareil ATB.

Dans cet appareil fermé à la lampe, on fait condenser le gaz ammoniac. On maintient le tout dans un mélange de glace et de sel. La réaction se manifeste bientôt. On constate, en effet, la formation d'un corps jaune amorphe, un peu soluble dans le gaz ammoniac liquide auquel il communique une coloration jaunâtre.

Lorsque tout l'arsenic est entré en combinaison, le potassammonium en excès est entraîné dans la branche B par des lavages au gaz ammoniac liquéfié. On laisse ensuite le liquide s'évaporer. Lorsque l'appareil ramené à la température ordinaire ne laisse plus dégager de bulles de gaz ammoniac, on sépare à la lampe les deux branches.

L'une contient l'arséniure alcalin pur, l'autre le potassium en excès souillé d'un peu d'amidure et de traces d'arséniure entraîné.

On a dit plus haut que le produit obtenu paraissait jaune au sein de la liqueur. Il conserve cette coloration tant qu'il est recouvert par le gaz liquéfié et que la pression du gaz est notablement supérieure à la pression normale. Sous la pression et à la température ordinaires, il est rouge brique, d'un rouge plus foncé que le composé correspondant du sodium.

L'expérience étant terminée, aucune bulle d'ammoniac ne se dégageant plus, on constate que l'appareil a augmenté de poids.

Ce corps chauffé dans le vide dégage, un peu au-dessous de 300°, du gaz ammoniac. Le poids du gaz recueilli est précisément égal à l'augmentation de poids qu'avait éprouvée l'appareil en tenant compte de la faible correction qui résulte de la formation d'un peu d'amidure.

Après cette perte d'ammoniac le corps est alors noir mat et sa formule est AsK^3.

A l'état rouge brique, c'est-à-dire tout d'abord, sa formule est AsK^3, AzH^3.

L'analyse de ce corps se fait comme dans le cas précé-

dent. Elle a donné les résultats suivants :

	Calculé.	Trouvé. I.	Trouvé. II.
As........	39,06	38,57	39,54
K.........	60,93	59,95	60,02
	99,99	98,52	99,56

Le potassium peut être aussi déterminé par différence entre le poids du métal employé et le poids du potassium en excès. Ce dernier peut être calculé d'après le volume d'hydrogène obtenu par l'action ménagée de l'eau sur ce métal.

On a décrit plus haut la préparation d'un arséniure de sodium de formule analogue.

L'arsenic est en excès.

Sodammonium. — J'ai essayé d'opérer en présence d'un excès d'arsenic comme je l'avais fait pour le phosphore, dans l'espoir d'obtenir un composé analogue à celui que j'avais préparé $P^3Na, 3AzH^3$. Mais dans ces nouvelles conditions j'ai obtenu le même corps que précédemment $AsNa^3, AzH^3$. Toutefois, il est plus facile de l'obtenir pur par ce second procédé et il ne contient que des traces d'amidure alcalin. Mais les lavages au gaz ammoniac liquéfié doivent être prolongés beaucoup plus longtemps, l'arséniure de sodium étant beaucoup moins soluble dans le liquide que le sodammonium.

Potassammonium. — L'arsenic était placé dans la branche A et le potassium dans la branche B. L'appareil étant fermé à la lampe, on liquéfie une quantité suffisante de gaz ammoniac dans les deux branches, on fait passer ensuite de A en B, en inclinant l'appareil, un peu de dissolution de potassammonium. On agite le liquide en A en provoquant l'ébullition. Une réaction se produit. Dès que le potassammonium ainsi introduit a disparu, on fait arriver sur l'arsenic, par décantation, un nouveau volume de la

dissolution d'ammonium alcalin, et ainsi de suite jusqu'à ce qu'il soit tout entier entré en combinaison. On provoque de temps en temps l'ébullition du liquide de la branche A pour que les morceaux d'arsenic ne soient pas toujours en contact avec les mêmes couches de la liqueur.

Le corps obtenu se dissout dans le gaz ammoniac liquéfié en donnant un liquide rouge. Il est très rare que l'on puisse empêcher le dépôt sur les parois du corps AsK^3, AzH^3.

On fait ensuite repasser de A en B, à travers le tampon de coton de verre, la liqueur rouge obtenue. Il reste donc en A l'arsenic en excès et un peu du corps AsK^3, AzH^3, dont on ne peut empêcher la formation.

La liqueur rouge ainsi filtrée à travers le coton de verre laisse déposer par évaporation une masse orangée.

Ce résidu chauffé dégage un peu au-dessous de 300° une certaine quantité de gaz ammoniac et éprouve une perte de poids sensiblement égale à l'augmentation de poids de l'appareil constatée à la fin de l'expérience avant de chauffer à 300°. Dans ce nombre il faudra introduire la faible correction due à la formation d'amidure.

Le corps orangé correspond à la formule As^4K^2, AzH^3. En perdant la molécule de gaz ammoniac un peu au-dessous de 300°, il devient rouge. Sa couleur rappelle celle du cinabre. L'analyse de ce corps s'effectue d'après la méthode indiquée plus haut.

Voici quelques-uns des résultats obtenus :

		Trouvé.	
	Calculé.	I.	II.
As........	79,36	79,65	78,20
K.........	20,63	20,55	19,12
	99,99	100,20	97,32

On est averti de la présence de AsK^3, AzH^3 parce que

ce dernier devient noir sous l'action de la chaleur, tandis que As^4K^2 est rouge.

On a vu plus haut que les mêmes essais n'avaient pas donné dans le cas du sodammonium de composé différent, suivant que le métal ou le métalloïde était en excès. La réaction avec le sodammonium est probablement beaucoup plus lente et, par suite, matériellement impossible dans les conditions assez pénibles où doivent se faire les expériences de ce genre.

CHAPITRE VI.

ACTION DES AMMONIUMS ALCALINS SUR LE SOUFRE.

Historique. — A chaque composé du soufre et du sodium correspond une combinaison analogue du soufre et du potassium.

Les principales méthodes qui ont été employées dans la préparation des sulfures alcalins anhydres sont les suivantes :

1° Action directe des éléments;

2° Action du métal alcalin sur les combinaisons contenant du soufre;

3° Réduction d'un sel alcalin, surtout du sulfate, par le charbon, l'hydrogène ou l'oxyde de carbone;

4° Action du soufre sur un sel alcalin fondu, le carbonate de sodium par exemple;

5° Déshydratation des sulfures alcalins hydratés cristallisés sous l'action de la chaleur dans le vide ou dans un courant d'hydrogène.

Le sodium se combine directement au soufre à chaud avec dégagement de chaleur pour former Na^2S. Le monosulfure de potassium se forme également à une température peu élevée avec dégagement de chaleur (Davy, Gay-Lussac et Thénard).

Quand on projette du sodium dans du soufre fondu, il

se forme avec vif dégagement de lumière un pentasulfure de sodium solide qui fond à haute température tout en se décomposant. Il se produit alors du tétrasulfure de sodium (¹).

Le potassium décompose tous les composés contenant du soufre avec formation du sulfure K^2S (²).

Le sulfate de sodium est réduit par le charbon à chaud avec dégagement de gaz carbonique. Cette réduction se fait plus facilement que dans le cas du sulfate de potassium. Avec ce dernier corps il ne se dégage que de l'oxyde de carbone. En réduisant le sulfate de sodium, on obtient une masse couleur chair ou colorée en noir par le charbon ; on le dissout dans l'eau. Cette dissolution portée à l'ébullition avec du cuivre et dans un courant d'hydrogène abandonne des cristaux incolores et hygroscopiques de Na^2S (³).

L'hydrate cristallisé $Na^2S + 9H^2O$, obtenu par l'évaporation d'une dissolution de Na^2S dans l'eau, perd à chaud dans un courant d'hydrogène ses 9 molécules d'eau.

L'hydrate $Na^2S + 5H^2O$ (⁴) perd vers 300° 3 molécules d'eau, et à 180°, le reste de son eau de cristallisation.

L'hydrate $K^2S + 5H^2O$ s'obtient en évaporant dans le vide une dissolution concentrée de K^2S dans l'eau ; il perd 3 molécules d'eau dans le vide. Les cristaux sont blancs (⁵). Ces cristaux perdent toute leur eau de cristallisation si on les chauffe dans un courant d'hydrogène (⁶).

J'ai appliqué à la préparation des sulfures alcalins la méthode employée pour la recherche de nouvelles combi-

---

(¹) JONES, *Chem. Soc. J.*, t. XXXVII, p. 43.
(²) SCHRÖNE, *Fr.*, t. VIII, p. 51; *J.* p. 844; 1869.
(³) PRIWOZNIK, *A.*, p. 164-169.
(⁴) BÖTTGER, *A.*, p. 223-335.
(⁵) SABATIER, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5ᵉ série, p. 22-28.
(⁶) SCHRÖNE, *P. A.*, p. 131-380.

naisons du phosphore et de l'arsenic avec les métaux alcalins. On considère toujours deux cas, suivant que le métal ou le métalloïde est en excès.

Le métal est en excès. — Le soufre en cristaux et le métal alcalin sont introduits dans la même branche de l'appareil ATB. Les cristaux de soufre sont préalablement fondus dans un courant de gaz ammoniac pour chasser les dernières traces de sulfure de carbone et de vapeur d'eau.

Après avoir fermé à la lampe les deux branches de l'appareil mis en communication avec la source de gaz ammoniac, on fait condenser ce dernier. Dès que l'ammonium alcalin est formé, sa dissolution ammoniacale réagit sur le soufre. On perçoit nettement au sein du liquide un corps blanc amorphe. On provoque l'ébullition du liquide pour agiter les substances en contact. La réaction est assez rapide.

Lorsque tout le soufre a disparu, on décante l'ammonium en excès de la branche où s'est effectuée la réaction dans l'autre. On lave la combinaison qui s'est formée.

Après ces lavages, il reste un corps amorphe blanc laiteux complètement insoluble dans le gaz ammoniac liquide.

Par suite de cette insolubilité, il arrive parfois que le corps formé recouvre complètement une partie du sodium dès le début de la réaction et forme une couche protectrice qui arrête l'attaque. En même temps, dans les autres portions de la liqueur le soufre se trouve en excès par rapport à l'ammonium alcalin et donne naissance à d'autres combinaisons sulfurées.

Il est donc préférable de placer le soufre dans la branche A, par exemple, et le métal alcalin dans la branche B. Après la condensation du gaz ammoniac on a en A une dissolution rouge violet et en B une solution d'ammonium alcalin. On fait passer par petites portions la dissolution de soufre dans celle de l'ammonium alcalin. Le

sulfure blanc se rassemble au fond de la branche A au fur et à mesure de sa formation. Lorsque tout le soufre est entré en combinaison, on procède aux lavages à l'ammoniac liquide, comme il a été indiqué plus haut.

La réaction est assez rapide pour qu'il se forme très peu d'amidure alcalin. On ne recueille jamais plus de 2^{cc} à 3^{cc} d'hydrogène. Ils peuvent être négligés.

Les deux branches sont séparées à la lampe. En B on dose le métal alcalin par pesée quand le tube est vide, ou d'après l'hydrogène dégagé sous l'action de l'eau. En retranchant ce poids de celui du métal mis en réaction on a la quantité de métal combiné. Le soufre est donné par la pesée qui précède l'expérience.

Le sulfure de la branche B peut, d'autre part, être traité par un corps oxydant. Le soufre est dosé à l'état de sulfate de baryum et le métal à l'état de sulfate alcalin.

Les masses amorphes ainsi obtenues correspondent, d'après les résultats d'analyses, aux formules Na^2S et K^2S.

Cette méthode permet de préparer des monosulfures alcalins très purs.

		Trouvé.	
Na^2S.	Calculé.	I.	II.
S	41,02	41,00	41,45
Na	58,97	58,89	58,54
	99,99	99,89	99,99

		Trouvé.	
K^2S.	Calculé.	I.	II.
S	29,09	29,12	29,42
K	70,90	70,80	70,59
	99,99	99,92	99,96

Le métalloïde est en excès. — On fait agir par petites portions la dissolution mordorée de l'ammonium alcalin sur la dissolution rouge violet du soufre. On se place

dans des conditions telles que le soufre soit en grand excès. La réaction est terminée quand la liqueur est devenue rouge.

Ici se présente une difficulté qu'on n'avait pas rencontrée dans les cas précédents.

Le soufre est aussi soluble que le sulfure formé dans le gaz ammoniac liquide; on ne peut donc séparer les deux corps par filtration et lavages comme on l'a fait plus loin pour les séléniures et les tellures.

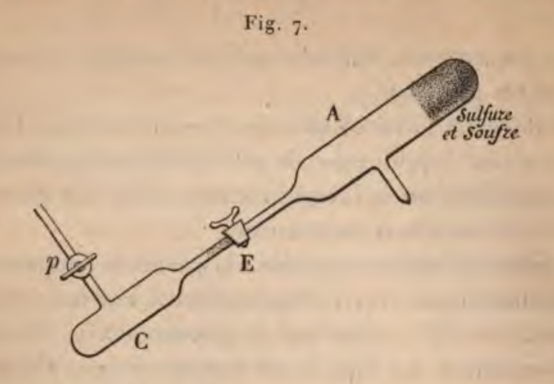
On laisse le liquide rouge dans la partie de l'appareil où il a pris naissance, et, en le maintenant à une température voisine de — 25°, on permet au gaz ammoniac de se dégager lentement. Le liquide est toujours rouge. On laisse la température remonter jusqu'à 2° ou 3° au-dessus de zéro. Lorsqu'il ne se dégage plus de bulles de gaz ammoniac à cette température, on ferme le robinet de l'appareil et on le détache du tube de plomb pour le porter sur le plateau d'une balance. On a constaté, à ce moment de l'expérience, la formation au sein du liquide épais, qui conserve sa couleur, d'aiguilles jaune rougeâtre, qui se présentent en touffes partant d'un même point. Refroidi à — 79°, le liquide ne se prend pas en masse. Les pesées, faites en arrêtant l'expérience à ce moment, ont toutes indiqué qu'il y avait environ 4 molécules de gaz ammoniac absorbé pour 1 atome de sodium combiné. Trois molécules de gaz ammoniac se dégagent si on laisse l'appareil revenir à la température ordinaire.

Le liquide rouge a disparu à ce moment et a abandonné des cristaux qui paraissent rouge orangé. Chauffé au bain-marie entre 80° et 100°, le reste de l'ammoniac absorbé se dégage; le corps devient jaune. Au milieu du sulfure on peut distinguer les aiguilles de soufre, qui sont d'un jaune plus clair.

Pour séparer le métalloïde en excès du sulfure, j'ai eu recours au moyen suivant. Dans le tube à robinet qui ter-

mine la branche A, renfermant le mélange des deux corps,

Fig. 7.



on introduit un tampon de coton de verre E. On y soude ensuite une chambre en verre C munie d'un robinet *p*. On fait le vide dans tout l'appareil. Puis, le robinet R étant fermé, on laisse entrer en C de l'eau distillée privée d'air par une ébullition prolongée.

En inclinant l'appareil de façon que le sulfure soit à la partie supérieure, et plongeant le réservoir C dans un bain-marie, on provoque l'ébullition de l'eau.

Celle-ci se condense en A, entraîne le sulfure en retombant en C et abandonne les cristaux de soufre en excès retenus par le tampon. Cette opération ne donne de bons résultats qu'à la condition qu'elle soit conduite très rapidement. J'ai quelquefois trouvé un poids de soufre en excès un peu plus faible que celui indiqué par la théorie.

L'analyse des dissolutions de ces sulfures a donné pour formules Na^2S^5 et K^2S^5 :

		Trouvé.	
Na^2S^5.	Calculé.	I.	II.
Na........	22,32	21,98	22,02
S.........	77,67	78,01	77,85
	99,99	99,99	99,87

et

K^2S^5.	Calculé.	Trouvé. I.	Trouvé. II.
K.........	32,77	32,45	32,82
S.........	67,22	67,53	67,41
	99,99	99,98	99,23

Ces polysulfures alcalins absorbent rapidement le gaz ammoniac. Introduits dans une atmosphère du dernier gaz, la pression diminue rapidement, et lorsque l'ammoniac est en quantité suffisante, la masse se liquéfie en un liquide rouge.

Les monosulfures Na^2S et K^2S obtenus plus haut sont blancs, insolubles dans le gaz ammoniac liquéfié. Cette propriété a permis de les séparer de l'ammonium alcalin en excès. On a constaté également que le gaz liquide restait incolore en présence de ces monosulfures.

Or, en s'appuyant sur une expérience de Weyl (1), tous les auteurs écrivent que le sulfure de sodium Na^2S absorbe le gaz ammoniac en tube scellé et se transforme en une masse jaune orangé. Une partie se dissout. A l'ébullition avec de l'eau il se dégage du sulfure d'ammonium.

Weyl a été guidé dans ses expériences par des idées préconçues sur lesquelles je ne m'arrêterai pas. Je montrerai simplement que l'interprétation des faits est mauvaise.

Dans une branche d'un appareil où il peut faire condenser de l'ammoniac provenant de chlorure d'argent ammoniacal chauffé, il introduit du sodium et du soufre dans le rapport de 2 atomes du premier pour 1 atome du second. Il met ainsi en présence $0^{gr},318$ de sodium et $0^{gr},221$ de soufre ($13^{m.a},826$ Na pour $6^{m.a},906$ S); et il fait condenser l'ammoniac sur ces deux corps. Le liquide, d'abord mordoré, devient au bout de peu de temps jaune orangé; après évaporation il reste une masse jaune. Weyl trouve alors

(1) Weyl, *P. A.*, t. CXXIII, p. 632.

une augmentation de poids de $0^{gr},118$ ($AzH^3 = 6^{gr},941$). Deux autres expériences lui auraient, paraît-il, donné le même résultat. Il conclut de là que le sulfure de sodium formé se dissout en partie dans l'ammoniac liquide et qu'il se colore en jaune en se combinant avec l'ammoniac. Il croit même à l'existence d'un sulfure de tétrasodammonium $(AzNa^4)^2S$.

J'ai repris ces expériences en me rapprochant autant que possible des proportions de soufre et de sodium que Weyl a mises en présence. Dans aucun cas je n'ai obtenu l'augmentation de poids indiquée par ce chimiste.

L'explication du phénomène qu'il a observé peut se donner en disant que, ne s'étant pas placé en présence d'un grand excès d'ammonium alcalin, il a obtenu, outre le monosulfure Na^2S, un polysulfure alcalin qui jouit de la propriété d'absorber le gaz ammoniac. Cette absorption est accompagnée d'une liquéfaction.

CHAPITRE VII.

ACTION DES AMMONIUMS ALCALINS SUR LE SÉLÉNIUM.

Historique. — Le sélénium et le potassium se combinent à une température peu élevée. La réaction est explosive et ne donne pas de corps cristallisé. Berzélius (¹) a essayé aussi de préparer un séléniure de potassium en fondant ensemble du sélénium et un carbonate ou un hydrate de potassium. Il obtient ainsi une masse rougeâtre soluble dans l'eau.

En décomposant par le charbon le sélénite et le séléniate de potassium, Wöhler et Dean (²) ont obtenu un produit impur. Jackson (³) a appliqué ce dernier procédé

(¹) Berzélius, *Traité de Chimie*, t. II, p. 247.
(²) Wöhler et Dean, *Ann. Pharm.*, t. XCVII, p. 5.
(³) Jackson, *Deut. Ges. Bull.*, t. VII, p. 1277.

à la préparation du séléniure de sodium; il n'est pas arrivé à un produit beaucoup plus pur.

Uelsmann (¹) fait agir de l'acide sélénhydrique sur une dissolution concentrée de soude. Lorsque la solution est complètement saturée, il l'évapore dans un courant d'hydrogène. Il obtient ainsi des cristaux rouges. Il est probable que ce n'était pas là un monoséléniure alcalin et que ce composé avait déjà subi un commencement de décomposition. Cet auteur ne donne pas du reste la composition exacte de cette substance.

Enfin, M. Fabre (²) prépare, en faisant passer un courant d'acide sélénhydrique, dans une dissolution peu concentrée de soude (1 partie de soude pour 4 parties d'eau), une dissolution d'un séléniure qu'on peut faire cristalliser combiné à 16 molécules d'eau. Cette dissolution concentrée traitée par un excès de soude solide laisse déposer, par refroidissement de la liqueur, de fines aiguilles blanches que l'on peut sécher soit dans un courant d'azote, soit par compression sous une couche de kaolin en tube fermé. Ces cristaux, dont la formule était

$$Na^2Se, 4,5H^2O,$$

étaient ensuite chauffés dans un courant d'azote en ne dépassant pas 400°. Il obtient une substance qui est rouge à l'état de fusion, jaune puis blanche à froid, à cassure cristalline. Comme tous les séléniures alcalins, elle rougit rapidement à l'air et tombe en déliquescence.

Ce composé ainsi préparé renferme toujours des silicates et des aluminates provenant de l'attaque du verre ou des nacelles de porcelaine qui ont servi aux opérations. Il contient 5 à 6 pour 100 d'impuretés.

M. Fabre a aussi tenté de préparer le monoséléniure de potassium en décomposant le séléniate de potassium par le charbon. Comme ce procédé ne donnait qu'un produit

(¹) Uelsmann, *Ann. Pharm.*, t. CXVI, p. 127.
(²) Fabre, *Ann. de Ch. et de Phys.*, 2ᵉ série, t. LXVII, p. 230.

mélangé de sélénium et de séléniate de potassium, il se contenta de déshydrater le sélénium cristallisé $K^2S, 9H^2O$. Ce dernier était obtenu en saturant par l'acide sélénhydrique une dissolution très concentrée de potasse (1 partie de potasse pour 2 parties d'eau). Ces cristaux, très altérables à l'air humide, étaient placés dans un petit ballon de verre traversé par un courant d'hydrogène. On chauffe légèrement pour ne pas attaquer le verre. Malgré cela le produit obtenu contient toujours une assez grande quantité de silicates.

De l'action des ammoniums alcalins sur le sélénium résultent au contraire des séléniures très purs.

Excès d'ammonium alcalin. — Le sélénium employé dans ces expériences a été purifié par la méthode indiquée dans le Chapitre II.

Le sélénium et le métal alcalin sont introduits dans la même branche de l'appareil ATB rempli de gaz ammoniac sec. Les deux branches étant fermées à la lampe, elles sont mises en communication avec le réservoir de gaz ammoniac liquéfié, pur et anhydre, que l'on fait condenser dans le tube A. L'ammonium alcalin se dissout dans l'excès de gaz ammoniac liquide en donnant une liqueur mordorée qui baigne les morceaux de sélénium. Dès le début de l'expérience, la réaction se manifeste par la formation d'un corps blanc en poudre insoluble dans la liqueur.

Lorsque tout le sélénium est entré en combinaison, on décante de A en B la dissolution de l'ammonium alcalin en excès. Par des lavages répétés à l'aide du gaz ammoniac liquéfié on entraîne le métal resté en A.

On obtient ainsi un corps amorphe, blanc mat, complètement insoluble dans le gaz ammoniac liquide, soluble dans l'eau privée d'air en donnant une dissolution incolore. Sous l'action de l'air cette dissolution rougit fortement et laisse déposer du sélénium en poudre rouge.

Les séléniures de sodium et de potassium ainsi obtenus correspondent aux formules Na^2Se et K^2Se. Ils ont été

analysés en les attaquant par l'eau de brome; le sélénium est dosé à l'état de sélénium et le métal alcalin à l'état de sulfate.

Les analyses ont donné les résultats suivants :

	Calculé.	Trouvé. I.	Trouvé. II.
Na.........	36,80	36,06	36,10
Se..........	63,20	63,93	63,80
	100,00	99,99	99,90
		I.	II.
K..........	49,68	49,19	50,18
Se.........	50,32	50,72	47,75
	100,00	99,91	99,93

Le métal alcalin en excès se trouve dans la branche B, qui peut être facilement séparée de A. Du volume d'hydrogène dégagé par l'action ménagée de l'eau l'on déduit la quantité de sodium ou de potassium non combiné. Un autre contrôle des analyses précédentes est fourni par la différence de poids qu'on obtient en pesant la branche B contenant le métal alcalin et la pesant débarrassée de ce corps.

Excès de sélénium. — Le sélénium est introduit en petits morceaux dans la branche A et le métal alcalin dans la branche B de l'appareil ATB. Après les pesées, les deux branches sont fermées à la lampe. On y fait condenser le gaz ammoniac. Lorsque la dissolution de l'ammonium alcalin est effectuée, on la fait passer par petites portions dans la branche A qui contient le sélénium. On se trouve toujours ainsi en présence d'un grand excès de sélénium. Le monoséléniure blanc se forme d'abord, puis disparaît. La liqueur mordorée devient brune et très limpide.

Lorsque tout l'ammonium alcalin est entré en combinaison, on fait passer la liqueur brune dans la branche

qui contenait primitivement le métal alcalin. Le sélénium non attaqué reste à découvert. On le lave à l'aide du gaz ammoniac liquéfié jusqu'à ce que la liqueur condensée en A soit incolore.

La liqueur brune qui est réunie entièrement dans la branche B est évaporée lentement. Pendant toute la durée du dégagement du gaz ammoniac, l'appareil est maintenu à une température voisine de —25°. On laisse partir ainsi tout le gaz qui peut se dégager. Lorsque au bout de plusieurs heures aucune bulle ne s'échappe plus, on constate l'existence d'un liquide brun épais qui dégage du gaz ammoniac quand on élève la température.

La branche B, où se trouve la combinaison du sélénium et du métal alcalin, est refroidie jusqu'à ce que la tension soit égale à la pression atmosphérique. Les deux branches sont séparées à la lampe.

Les morceaux de sélénium non attaqué qui sont restés en A sont pesés. On a vu dans le Chapitre II que ce corps pouvait être lavé sans perte sensible, grâce à son insolubilité, dans les conditions où l'on opérait, dans le gaz ammoniac liquéfié.

La branche B est mise en communication avec un manomètre à air libre. On remarque que la tension diminue lentement au fur et à mesure qu'on enlève de l'ammoniac. Le liquide considéré au moment où, maintenu pendant plusieurs heures à —25° il ne se dégage plus de gaz, se prend en masse quand on le refroidit à —55°. A une température plus élevée, au contraire, il redevient limpide, tandis que la pression augmente avec elle.

Une pesée faite à ce moment indique qu'une molécule de sélénium alcalin a absorbé, pour pouvoir se prendre en masse à —55°, environ 4 molécules de gaz ammoniac.

Vers +20° ou +25°, le corps perd tout le gaz ammoniac qu'il contient. Si l'évaporation est lente, la combinaison se présente sous la forme d'une masse cristalline brune soluble dans l'eau en donnant une liqueur violette.

Introduit dans une atmosphère de gaz ammoniac sous pression, ce corps l'absorbe rapidement en redevenant liquide.

Sa dissolution dans l'eau, exposée à l'air, laisse déposer du sélénium. Traitée par un acide, elle dégage de l'hydrogène sélénié, tandis que du sélénium en poudre rouge est mis en liberté.

Les séléniures de sodium et de potassium ainsi obtenus présentent le même aspect. Dissous dans l'eau de brome, ils donnent une liqueur dont l'analyse s'effectue comme plus haut.

Ces deux corps correspondent aux formules Na^2Se^4, K^2Se^4.

		Trouvé.	
	Calculé.	I.	II.
Na..........	12,70	12,50	12,45
Se..........	87,29	87,49	87,51
	99,99	99,99	99,96
K..........	19,80	19,35	19,07
Se..........	80,20	80,48	99,85
	100,00	99,83	99,92

L'analyse précédente peut être contrôlée par la pesée du sélénium en excès dans la branche A.

CHAPITRE VIII.

ACTION DES AMMONIUMS ALCALINS SUR LE TELLURE.

Historique. — Davy a préparé du tellurure de potassium en chauffant ce métal avec du tellure dans une atmosphère d'hydrogène; il a un grand dégagement de chaleur. Le tellurure ainsi obtenu est une masse de couleur cuivre; il est sombre, cassant, de cassure cristalline. Il fond au rouge sombre.

Berzélius a essayé de préparer le tellurure de potassium

en fondant du tellure avec de l'hydrate de potasse ou avec du carbonate de potassium. Il se forme un peu de tellurite et il reste du tellure non combiné.

Davy a électrolysé de la potasse solide ou une lessive de potasse en prenant du tellure comme cathode. Le tellure finit par se dissoudre en donnant du tellurure de potassium. Mais ce dernier est détruit par l'hydrogène dégagé à l'anode et du tellure est mis en liberté. Le corps obtenu est couleur de nickel et se dissout dans l'eau en donnant une liqueur rouge.

Oppenheim a essayé de préparer le tellurure de potassium en chauffant du tellure avec du cyanure de potassium, ou du tellurite ou du tellurate du même métal, dans un courant d'hydrogène avec du charbon. On a un corps gris d'acier et cassant.

Berzélius avait également fait passer de l'hydrogène telluré sur de la potasse.

MM. Berthelot et Fabre ont fait passer de l'hydrogène telluré dans une dissolution de potasse complètement privée d'oxygène. Ils concentraient à l'abri de l'air. L'hydrogène telluré était préparé en faisant agir l'eau ou l'acide chlorhydrique sur du tellurure de magnésium, corps blanc floconneux obtenu en faisant agir la vapeur de tellure en excès sur du magnésium chauffé dans un courant d'hydrogène pur et sec.

Binaud faisait agir le tellure à chaud sur de l'amalgame de potassium ou de sodium. Mais ces corps contenaient toujours du métal alcalin non combiné. En effet, traités par l'eau, ils donnaient un dégagement d'hydrogène.

Davy a préparé le tellurure de sodium comme celui du potassium, en chauffant du sodium avec du tellure dans une atmosphère d'hydrogène.

Enfin Oppenheim réduit par le charbon le tellurite de sodium dans un courant d'hydrogène.

Tous ces procédés ont donné des corps contenant, soit un excès de métal alcalin, soit un excès de tellure, et mal définis.

Ici encore la méthode appliquée dans les cas du soufre et du sélénium a permis d'obtenir des tellurures alcalins anhydres et purs.

Le tellure était préparé en purifiant le tellure pur du commerce. Ce dernier était attaqué par l'acide nitrique pur et le résidu de cette liqueur évaporée plusieurs fois à sec était dissous dans l'acide chlorhydrique étendu. Le tellure précipité de cette solution par un courant de gaz sulfureux était, après plusieurs lavages, dissous dans de l'acide sulfurique chaud additionné d'acide azotique. La dissolution se fait très régulièrement. Il suffit d'évaporer lentement. Lorsque la liqueur a obtenu une concentration suffisante, il se forme à la surface de belles aiguilles nacrées. Elles se rassemblent au fond; la masse apparaît comme de l'acide borique en paillettes. C'est un corps très stable, non hygrométrique.

M. Metzner [1] sépare le sélénium du tellure en faisant entrer ce dernier corps dans cette combinaison. Il indique aussi l'avantage qu'il y a à doser le tellure après l'avoir ainsi transformé.

Le tellure étant précipité de nouveau de cette combinaison, $2TeO^3SO^3$, est distillé dans un tube traversé par un courant d'hydrogène.

On s'est également procuré du tellure cristallisé par la décomposition de l'hydrogène telluré [2]. Cette méthode donne du tellure très pur, mais le rendement est très faible. Elle a été employée dans quelques cas seulement. C'est par cette méthode que M. Metzner [3] a préparé le tellure pur avec lequel il a déterminé le poids atomique de ce dernier corps.

Le tellure pur était ensuite fondu et coulé en petits cylindres.

---

(1) METZNER, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7e série, t. XV, p. 265.
(2) DITTE, *Ann. de l'Éc. Norm. sup.*, 2e série, t. I, p. 293.
(3) METZNER, *loc. cit.*

Excès d'ammonium alcalin. — En suivant le mode opératoire indiqué à propos du sélénium, j'ai obtenu les deux tellurures amorphes Na^2Te et K^2Te, blancs, insolubles dans le gaz ammoniac liquide. Cette dernière propriété permet de le séparer facilement de l'excès d'ammonium alcalin. Ils sont solubles dans l'eau. Ils n'absorbent pas le gaz ammoniac.

L'analyse a été effectuée en les attaquant par le brome et l'eau de brome.

Le tellure est dosé à l'état de $2TeO^3SO^3$, le métal alcalin à l'état de sulfate.

		Trouvé.	
Na^2Te.	Calculé.	I.	II.
Na.........	26,45	26,57	26,32
Te.........	73,55	73,40	73,53
	100,00	99,97	99,85
K^2Te.			
K..........	37,88	37,23	37,42
Te.........	62,12	62,62	62,45
	100,00	99,85	99,87

Excès de tellure. — On fait agir par petites portions l'ammoniac alcalin sur du tellure en morceaux, de façon à être toujours en présence d'un excès du métalloïde. Il se forme d'abord du monotellurure blanc en suspension dans la liqueur mordorée. Il disparaît ensuite, tandis que la liqueur reprend sa limpidité et devient violette.

Lorsque tout l'ammonium alcalin est entré en combinaison, on sépare le liquide du tellure non attaqué. On lave ce dernier à l'aide du gaz ammoniac liquide, dans lequel ce métalloïde est insoluble, puis on laisse dégager le gaz ammoniac en maintenant l'appareil à une température voisine de —25°. Le liquide, d'abord violet, devient brun, épais. Pendant que le gaz se dégage bulle à bulle, on laisse la température remonter vers —15°.

On a remarqué que, dans cet intervalle et avec ce degré

de concentration, le liquide soumis à l'agitation se prenait en masse. A partir de -15°, il redevient liquide et présente une tension bien supérieure à la pression atmosphérique. Cette tension diminue lentement au fur et à mesure qu'on enlève le gaz ammoniac.

Une pesée, faite au moment où le corps s'est pris en masse par refroidissement, indique que 1 molécule de tellurure alcalin a absorbé 4 molécules de gaz ammoniac.

Si l'évaporation du corps redevenu liquide est lente, on obtient un corps cristallisé, brun foncé, exempt d'ammoniac.

Les deux tellurures alcalins présentent le même aspect. Placés dans une atmosphère de gaz ammoniac sous pression, ils absorbent ce gaz en se liquéfiant.

La méthode d'analyse donnée plus haut conduit aux formules Na^2Te^3 et K^2Te^3.

Un contrôle de ces analyses est fourni par la pesée du tellure non attaqué.

		Trouvé	
Na^2Te^3.	Calculé.	I.	II.
Na	10,70	10,65	10,52
Te	19,30	89,40	89,45
	100,00	100,05	99,97

et

		Trouvé	
K^2Te^3.	Calculé.	I.	II.
K	16,89	16,95	16,84
Te	83,11	83,10	83,09
	100,00	100,05	99,93

CONCLUSIONS.

J'ai montré, au début de ce travail, les difficultés que présente l'union directe de certains éléments avec les métaux alcalins, lorsqu'on cherche par cette méthode à obtenir des composés définis et purs. J'ai rappelé les résultats auxquels on était arrivé en remplaçant, dans ces réactions, les métaux alcalins par les ammoniums alcalins.

J'ai borné mon étude aux métalloïdes suivants : phosphore, arsenic, soufre, sélénium, tellure.

Après avoir, dans le premier Chapitre, décrit le dispositif adopté dans l'exécution de ces recherches, j'ai étudié, dans le Chapitre suivant, l'action du gaz ammoniac sur l'iode et celle de l'ammoniac liquide sur les métalloïdes précédents en me rapprochant autant que possible des conditions dans lesquelles j'avais à étudier ensuite l'action de ces mêmes métalloïdes sur les ammoniums alcalins.

Le gaz ammoniac, en réagissant sur l'iode à basse température, donne naissance aux trois composés cristallisés suivants : $AzI^3, 3AzH^3$; $AzI^3, 2AzH^3$; AzI^3, AzH^3.

Dans le second Chapitre j'ai étudié l'action des ammoniums alcalins sur l'iodure d'azote. Cette étude a confirmé la formule de l'iodure d'azote en montrant que cette réaction donne naissance à un iodure alcalin et à un dégagement d'azote.

Dans la plupart des cas, suivant que l'ammonium alcalin ou le métalloïde était en excès, j'ai obtenu des combinaisons différentes.

Avec le phosphore j'ai préparé, dans le cas d'un excès de ce métalloïde, les phosphures P^3Na et P^5K et les composés $P^3Na, 3AzH^3$ et $P^5K, 3AzH^3$.

Dans le cas où l'ammonium alcalin est en excès, je n'ai pu avoir qu'un composé du sodium, corps jaune de formule $P^2H^3N^3$ qui, sous l'action de l'eau et des acides, dégage du phosphure d'hydrogène pur. Tout le phosphore contenu dans ce corps jaune est ainsi transformé en phosphure d'hydrogène gazeux.

L'arsenic a donné, lorsqu'il est en grand excès par rapport au potassammonium, l'arséniure AS^4K^2, rouge cinabre, qui se combine avec une molécule de gaz ammoniac, et qui, à cet état, se dissout dans le gaz ammoniac liquéfié, en donnant une liqueur dont la couleur rappelle celle de la dissolution dans ce même liquide des corps $P^3Na, 3AzH^3$ et $P^5K, 3AzH^3$.

Un excès d'ammonium alcalin a fourni les deux corps $AsNa^3, AzH^3$ et AsK^3, AzH^3, combinaisons à l'aspect rouge brique qui, sous l'action de la chaleur, abandonnent la molécule d'ammoniac et se transforment en deux arséniures noirs $AsNa^3$ et AsK^3.

Enfin, le soufre, le sélénium et le tellure, lorsqu'ils sont en présence d'un excès d'ammonium alcalin, donnent naissance aux monosulfures, monoséléniures et monotellurures suivants : Na^2S, K^2S; Na^2Se, K^2Se; Na^2Te; K^2Te; corps blancs, amorphes, n'absorbant pas le gaz ammoniac, insolubles dans ce gaz liquéfié.

Lorsque ces métalloïdes sont en excès, il résulte de leur action sur les ammoniums alcalins les corps : Na^2S^5, K^2S^5; Na^2S^4, K^2Se^4; Na^2Te^3, K^2Te^3.

Les sulfures alcalins sont jaune orangé; les séléniures et les tellurures sont bruns. Ils absorbent tous très rapidement le gaz ammoniac en se liquéfiant. Ce liquide est rouge avec les sulfures, brun foncé avec les séléniures et rouge violet avec les tellurures.

RECHERCHES THERMOCHIMIQUES SUR LES PRINCIPAUX ALCALOIDES DE L'OPIUM;

PAR M. ÉMILE LEROY.

INTRODUCTION.

Bien que les alcaloïdes végétaux soient les premières bases hydrocarbonées qui aient été connues, et que la découverte de la première de ces bases, la morphine, remonte presque à un siècle, leur étude thermochimique est à peine commencée. On ne peut signaler, en effet, dans cet ordre d'idées, que les recherches de M. Colson sur la nicotine (1), de MM. Colson et Darzens sur la qui-

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6e série, t. XIX, p. 407; 1890.

nine ([1]), de M. Berthelot sur la conicine ([2]) et de MM. Berthelot et André ([3]) sur la nicotine.

La complexité de la plupart des alcaloïdes et l'ignorance presque complète dans laquelle on est resté longtemps de leur constitution n'ont pas permis d'entreprendre, sur la thermochimie de ces corps, des recherches systématiques. Cependant, les innombrables travaux qui, surtout depuis vingt ans, ont été effectués sur les alcaloïdes, ont jeté quelque lumière sur la nature de ces substances : pour un certain nombre, les constitutions paraissent aujourd'hui complètement établies, et il semble que le jour ne soit plus très éloigné où les synthèses de ces corps pourront être tentées avec chance de succès.

L'intérêt qui s'attache à ces synthèses est d'autant plus grand que nombre d'alcaloïdes possèdent de précieuses propriétés physiologiques qui leur donnent une importance toute spéciale.

L'étude des alcaloïdes paraissant entrer maintenant dans la phase de la synthèse, il m'a semblé qu'il serait utile de déterminer les données thermiques relatives à ces corps, données qui pourront un jour servir de guide dans les essais de synthèse et qui, dès aujourd'hui, permettent, dans quelques cas, de confirmer la constitution admise pour les bases étudiées.

Parmi tous les alcaloïdes, ceux de l'opium constituent une série très nombreuse. J'en ai étudié les six principaux, c'est-à-dire la morphine, la codéine, la thébaïne, la papavérine, la narcotine et la narcéine. Ces bases forment deux groupes naturels : les trois premières sont des bases relativement fortes qui paraissent se rattacher au phénanthrène ; les trois dernières sont au contraire des bases plus faibles qui se rattachent à l'isoquinoléine.

([1]) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CXVIII, p. 250 ; 1894.

([2]) *Idem*, t. CXXIX, p. 321 ; 1899.

([3]) *Idem*, t. CXXVIII, p. 967 ; 1899.

J'ai déterminé les chaleurs de formation de ces bases et précisé par des mesures thermiques l'intensité de leur fonction basique. Dans les cas où les alcaloïdes présentent, en même temps que leur fonction basique, une autre fonction (phénolique ou acide), j'ai cherché quelle influence réciproque pouvaient exercer l'une sur l'autre ces fonctions différentes réunies dans la même molécule.

La détermination de la force de ces bases, force définie par les données thermiques, m'a conduit à examiner l'action de ces alcaloïdes sur différents réactifs colorés, et à préciser les conditions dans lesquelles ces réactifs doivent être employés.

J'ai enfin étendu mes recherches thermiques à quelques corps importants non basiques contenus dans l'opium, la méconine et l'acide méconique.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie organique du Collège de France, et sous la direction de M. Berthelot. Que cet illustre maître me permette de lui témoigner ici ma profonde reconnaissance pour les bienveillants conseils dont il n'a cessé d'encourager mes efforts.

J'exposerai mes recherches dans l'ordre suivant :

PREMIÈRE PARTIE.

DEUXIÈME PARTIE.

TROISIÈME PARTIE.

PREMIÈRE PARTIE.

CHAPITRE I.

MORPHINE.

La morphine se trouve dans le commerce à l'état de pureté sous forme de cristaux ayant pour formule

$$C^{17}H^{19}AzO^3, H^2O.$$

L'échantillon que j'ai utilisé a fourni en effet l'analyse suivante : trouvé : eau de cristallisation (perte à 120°) = 5,88; C = 67,34; H = 6,99; Az = 4,78; calculé : 5,94; 67,33; 6,93; 4,62.

Chaleur d'hydratation. — La chaleur d'hydratation a été déterminée en mesurant les chaleurs de neutralisation de la morphine anhydre et hydratée par un même acide, l'acide sulfurique. La morphine, déshydratée avec soin à 120° et restée sensiblement blanche, a été dissoute dans un équivalent de SO^4H^2, ce qui a dégagé $+8^{Cal},51$; et la morphine hydratée dissoute de même $+4^{Cal},85$.

On déduit de là la chaleur d'hydratation

Mp + H^2O liq. = Mp hydratée ..... $+3^{Cal},66$
Mp + H^2O.sol. = Mp hydratée ..... $+2^{Cal},10$

Chaleur de combustion. — Comme la morphine anhydre est très hygrométrique et que, d'ailleurs, il est assez difficile de déshydrater cet alcaloïde sans lui faire subir quelque altération, la chaleur de combustion a été déterminée en utilisant la morphine hydratée. La combustion dans la bombe calorimétrique a donné pour 1^{gr} de substance les valeurs suivantes :

$7078^{cal},7$; $7073^{cal},2$; $7090^{cal},8$; $7077^{cal},9$; $7078^{cal},5$;
Moyenne............... $7079^{cal},8$;

d'où pour 1 molécule = 303gr

Chaleur de combustion à volume constant...	2145Cal,2
Chaleur de combustion à pression constante.	2146Cal,7

Chaleur de formation. — De la valeur trouvée plus haut pour la chaleur de combustion de la morphine, on déduit sa chaleur de formation à l'état hydraté (1)

$$C^{17} + H^{19} + Az + O^{3} + H^{2}O \text{ liq.} = \text{Mp hydratée} + 111^{Cal},9,$$

et, en tenant compte de la chaleur d'hydratation, on a, pour l'état anhydre,

$$C^{17} + H^{19} + Az + O^{3} = \text{Mp anhydre} + 108^{Cal},24.$$

Chaleurs de neutralisation. — J'ai mesuré les chaleurs de neutralisation de la morphine par les acides chlorhydrique, sulfurique, azotique, acétique et oxalique. La morphine hydratée, pulvérisée finement, a été dissoute dans un équivalent d'acide dilué dans 10lit. J'ai examiné, en outre, l'effet thermique produit par l'addition d'un deuxième équivalent d'acide, et aussi d'un troisième dans le cas des acides bibasiques.

Il y a lieu de remarquer à ce propos que les sels de morphine sont beaucoup moins solubles dans les liqueurs contenant un excès de l'acide du sel que dans l'eau pure ; c'est du reste un fait qui paraît général. Aussi l'addition d'un deuxième équivalent d'acide suffit-elle pour provoquer dans le liquide la formation de cristaux. Toutefois, en employant des liqueurs assez diluées, la cristallisation se produit très lentement et ne commence que plusieurs heures après l'addition de l'acide. C'est toujours dans ce cas que je me suis placé, et, dans ces conditions, les me-

---

(1) On adopte pour ces calculs les valeurs suivantes :

$$C \text{ diamant} + O^{2} = CO^{2} \text{ gaz} \ldots\ldots + 94^{Cal},31$$
$$H^{2} + O = H^{2}O \text{ liq.} \ldots\ldots + 69^{Cal},0$$

sures calorimétriques ne sont nullement gênées par ce phénomène.

Je donne, dans le Tableau suivant, les résultats de ces expériences de neutralisation, qui ont été faites à la température moyenne de 15°. Chaque nombre est la moyenne d'au moins deux mesures, concordant à moins de $0^{Cal},1$. La seconde colonne renferme les chaleurs de neutralisation rapportées à la morphine anhydre; la valeur relative à SO^4H^2 a seule été mesurée directement pour en déduire la chaleur d'hydratation de l'alcaloïde, les autres ont été calculées au moyen de cette dernière valeur.

		Morphine hydratée.	Morphine anhydre.
		Cal	Cal
Acide chlorhydrique.	1er HCl.........	+ 3,52	+ 7,18
	2e »	+ 0,16	
Acide sulfurique	$\frac{1}{2}SO^4H^2$........	+ 4,85	+ 8,51
	2e »	— 0,20	
	3e »	— 0,12	
Acide azotique	1er AzO^3H......	+ 3,39	+ 7,05
	2e »	+ 0,15	
Acide acétique	1er $C^2H^4O^2$......	+ 2,70	+ 6,36
	2e »	+ 0,17	
Acide oxalique......	$\frac{1}{2}C^2O^4H^2$.......	+ 3,66	+ 7,32
	2e »	— 0,24	
	3e »	— 0,01	

L'examen de ce Tableau montre d'abord que les chaleurs de neutralisation des différents acides par la morphine se rangent dans le même ordre que lorsqu'il s'agit des alcalis minéraux : nous trouvons d'abord l'acide sulfurique, puis l'acide oxalique, les acides chlorhydrique et azotique qui donnent des valeurs voisines, et enfin l'acide acétique.

Si l'on considère les différences entre les chaleurs de neutralisation de ces divers acides par la potasse et par la

morphine, on trouve des valeurs non pas rigoureusement égales, mais ne s'écartant cependant pas beaucoup les unes des autres :

	HCl.	$\frac{1}{2}SO^4H^2$.	AzO^3H.	$C^2H^4O^2$.	$\frac{1}{2}C^2O^4H^2$.
Potasse	13,70	15,70	13,80	13,30	14,30
Morphine......	3,52	4,85	3,39	2,70	3,66
Différences ..	10,18	10,85	10,41	10,60	10,64

La loi de la thermoneutralité ne s'applique donc ici que d'une façon approchée.

L'addition d'un excès d'acide donne lieu, dans le cas des acides monobasiques, à un faible dégagement de chaleur; c'est là l'indice d'une légère dissociation de sel dissous, dissociation qui diminue sous l'influence d'un excès d'acide. Avec les acides bibasiques, au contraire, l'addition du deuxième équivalent d'acide donne lieu à une absorption de chaleur, la formation du sel acide dissous à partir du sel neutre étant accompagnée d'un phénomène thermique négatif, comme dans le cas des alcalis minéraux.

J'ai examiné enfin si la présence d'un excès de base exerçait quelque influence sur la chaleur de neutralisation. Si l'on ajoute 1 équivalent de morphine hydratée à $\frac{1}{2}$ équivalent de HCl étendu, le dégagement de chaleur est de $+1^{Cal},77$; c'est sensiblement la moitié de la chaleur de neutralisation à équivalents égaux; l'excès de base n'a donc aucune influence. J'ai, du reste, constaté qu'un équivalent de HCl ne dissout exactement qu'une molécule de morphine, ce qui explique que l'excès de base ne produise pas d'effet thermique appréciable.

Sels solides. — M. Berthelot a montré que les chaleurs de neutralisation sont insuffisantes pour caractériser l'énergie des bases; elles répondent, en effet, à des phénomènes complexes, dans lesquels le dissolvant joue un rôle capital. C'est pourquoi il a proposé de calculer la

chaleur de formation des sels, en la rapportant à l'état solide de tous les corps intervenant dans la réaction; de cette façon, l'influence perturbatrice du dissolvant se trouve complètement éliminée, et les comparaisons peuvent être faites d'une manière correcte.

Ce mode de calcul exige la connaissance de la chaleur de dissolution du sel solide anhydre. Aussi ai-je préparé, à l'état solide, quelques sels des alcaloïdes que j'ai étudiés. J'ai pu, en particulier, obtenir les chlorhydrates de ces diverses bases, et déterminer leur chaleur de formation d'après la réaction

Base solide anhydre + HCl gaz. = Chlorhydrate solide anhydre.

Dans cette réaction intervient, il est vrai, HCl gazeux, mais les nombres ainsi obtenus sont cependant comparables entre eux, car il suffirait d'en retrancher une même quantité, la chaleur de solidification de HCl, à partir de l'état gazeux, pour avoir les nombres relatifs à l'état solide de tous les corps réagissants.

En ce qui concerne la morphine, j'ai préparé, à l'état solide, le chlorhydrate, le sulfate et l'oxalate neutres.

1° *Chlorhydrate.* — Ce sel s'obtient facilement en dissolvant la morphine dans une dissolution tiède de l'acide; il se dépose, par refroidissement, de fines aiguilles enchevêtrées qui constituent l'hydrate

$$\mathrm{Mp\,HCl, 3H^2O}.$$

J'ai, en effet, trouvé : eau de cristallisation $= 14,40$; HCl (dans le sel anhydre) $= 11,26$; calculé : $14,38$; $11,35$.

La chaleur de dissolution (1 molécule dans 15^{lit} environ) du sel hydraté, mesurée vers $12°$, est $-9^{\mathrm{Cal}},47$.

Abandonné dans le vide sec, le chlorhydrate perd, à la longue, toute son eau de cristallisation. La chaleur de dissolution de ce sel anhydre est $-3^{\mathrm{Cal}},39$.

De ces valeurs je déduis d'abord la chaleur d'hydratation du chlorhydrate de morphine

MpHCl + $3H^2O$ liq .... $+6^{Cal},08$
MpHCl + $3H^2O$ sol .... $+1^{Cal},39$

et ensuite la chaleur de formation du chlorhydrate solide (¹)

Mp anhydre + HCl gaz = MpHCl sol... $+27^{Cal},97$

2° *Sulfate*. — Ce sel s'obtient en fines aiguilles lorsqu'on laisse refroidir une solution de morphine dans l'acide sulfurique étendu et tiède; il a pour formule

$$Mp^2SO^4H^2, 5H^2O.$$

Son analyse m'a fourni, en effet, les résultats suivants : trouvé : eau de cristallisation = 11,83; SO^4H^2 (dans le sel anhydre) = 14,60; calculé : 11,87; 14,67.

La dissolution du sel hydraté dans l'eau a absorbé $-9^{Cal},74$.

Le sulfate de morphine ne se déshydrate complètement qu'à une température supérieure à 130°; dans ces conditions, il jaunit et subit une altération plus ou moins profonde. Si l'on ne chauffe l'étuve qu'à 110°, la déshydratation s'arrête lorsque le sel a perdu $3H^2O$. De même, dans le vide sec, le sulfate de morphine a perdu seulement 7,13 pour 100; une perte de $3H^2O$ exigerait 7,11. Les deux dernières molécules d'eau sont donc beaucoup plus solidement liées à la molécule de sulfate que les trois autres, et les faits que je viens de signaler établissent l'existence d'un hydrate à $2H^2O$ très stable.

L'impossibilité d'obtenir le sulfate de morphine anhydre

(¹) On adopte, pour ce calcul, la valeur suivante :

HCl gaz + eau = HCl dilué .... $+17^{Cal},4$

sans aucune altération ne m'a pas permis de mesurer la chaleur de dissolution de ce sel.

3° *Oxalate.* — D'après M. Decharme [1], la combinaison de l'acide oxalique avec la morphine ne se produirait pas, lorsqu'on dissout la base dans l'acide; pour obtenir le sel, il faudrait évaporer à siccité, reprendre le résidu par l'eau et abandonner à évaporation spontanée, ce qui fournirait des cristaux microscopiques réunis en masses rayonnées, et dont la formule serait

$$Mp^2C^2O^4H^2.H^2O.$$

Mes expériences n'ont pas confirmé ces résultats.

J'ai pu, en effet, préparer facilement l'oxalate de morphine en dissolvant cette base dans une solution chaude d'acide oxalique. On obtient, par refroidissement, de petits cristaux prismatiques, non groupés, durs et brillants. Ces cristaux répondent à la formule

$$Mp^2C^2O^4H^2.4H^2O.$$

Ils ont, en effet, fourni l'analyse suivante : trouvé : eau de cristallisation $= 9,80$; $C^2O^4H^2$ (dans le sel hydraté) $= 12,26$; calculé : 9,83; 12,29.

Conformément à une remarque de M. Decharme, j'ai observé que, si l'on chauffe le sel de manière à lui faire subir un commencement d'altération et qu'on le fasse de nouveau cristalliser dans l'eau, on obtient des prismes beaucoup plus volumineux. Mais, ici encore, j'ai trouvé que ces cristaux constituaient l'hydrate à $4H^2O$. Dans aucun cas je n'ai pu obtenir d'hydrate ne renfermant que $1H^2O$.

Il y a lieu de remarquer que la formule de l'hydrate à $4H^2O$ n'est autre chose que la somme des formules

$$C^2O^4H^2.2H^2O \quad \text{et} \quad 2(Mp.H^2O)$$

[1] *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. LXVIII, p. 165.

des hydrates cristallisés de l'acide et de la base. On pourrait, dans ces conditions, se demander si le corps que j'ai obtenu est réellement un oxalate hydraté, ou bien un mélange de cristaux d'acide oxalique et de morphine, comme cela devrait avoir lieu si, conformément au fait avancé par M. Decharme, la morphine ne se combinait pas à l'acide oxalique par simple dissolution. La mesure de la chaleur de dissolution du sel hydraté permet de trancher la question. La dissolution absorbe en effet $-9^{Cal},87$ par molécule de sel. Si l'on avait affaire à un mélange, la dissolution de 1 molécule d'acide oxalique hydraté absorberait $-8^{Cal},49$, la neutralisation par 2 molécules de morphine hydratée dégagerait $+7^{Cal},32$; le phénomène thermique total serait donc $-8^{Cal},49+7^{Cal},32=-1^{Cal},17$, valeur très différente du nombre observé. Ce résultat montre d'une façon très nette l'individualité de l'oxalate de morphine à $4H^2O$.

Ce sel ne perd que difficilement son eau d'hydratation : il faut élever la température au-dessus de 130° pour que la déshydratation soit complète, et, dans ces conditions, le sel jaunit et subit un commencement d'altération. Si on l'abandonne dans le vide sec à froid, la diminution de poids atteint 7,40 pour 100, ce qui correspond à une perte de $3H^2O$ (calculé, 7,38). La dernière molécule d'eau est donc très fortement retenue par l'oxalate de morphine.

Ces particularités ne m'ont pas permis d'obtenir le sel anhydre pur et d'en déterminer la chaleur de dissolution.

Action des alcalis. — MM. Grimaux (1) et Chastaing (2) ont montré que la morphine possède une fonction phénolique et se combine facilement aux alcalis. Il m'a semblé qu'il y aurait quelque intérêt à fixer, par des mesures thermiques, l'intensité de cette fonction phénolique.

(1) *Journal de Pharmacie*, 5e série, t. IV, p. 17.

(2) *Idem*, 5e série, t. IV, p. 20.

Une molécule de morphine hydratée a été dissoute dans 1 molécule de potasse (1 molécule dans 10^{lit}); le dégagement vers 12° a été de $+4^{Cal},79$. L'addition d'une deuxième molécule de KOH a dégagé $+0^{Cal},45$; l'addition d'une deuxième molécule de morphine $+0^{Cal},20$.

Ces résultats confirment donc bien ce fait que la morphine est un phénol monoatomique, les faibles dégagements de chaleur produits par un excès d'alcali ou de morphine étant dus à la dissociation du phénate dans la solution.

La chaleur de formation du morphinate dissous à partir de la morphine anhydre est $+8^{Cal},45$. Il est à remarquer que ce nombre surpasse très notablement la chaleur de dissolution du phénol ordinaire, pris à l'état solide, dans la potasse étendue, chaleur qui n'est que $+5^{Cal},6$.

J'ai enfin étudié, au point de vue thermique, la précipitation de la morphine par la potasse et l'ammoniaque.

A 1 molécule de chlorhydrate de morphine dissoute dans 10^{lit} d'eau, on a ajouté 1 molécule de potasse, ce qui a dégagé $+10^{Cal},52$. L'addition d'une seconde molécule de potasse, en redissolvant la morphine précipitée, a dégagé $+4^{Cal},75$, nombre très voisin de celui qui a été trouvé ci-dessus pour la dissolution de la morphine cristallisée dans la potasse.

Avec l'ammoniaque, la précipation de l'alcaloïde a dégagé $+9^{Cal},00$, et l'addition d'un excès d'ammoniaque n'a produit qu'un phénomène thermique insignifiant. La morphine n'est, en effet, pas sensiblement plus soluble dans l'ammoniaque que dans l'eau, et elle ne paraît pas former de combinaison avec cette base.

Si à la valeur $10^{Cal},52$, trouvée pour la précipitation par la potasse, on ajoute la chaleur de neutralisation de HCl par la morphine cristallisée $3^{Cal},52$, on trouve $14^{Cal},04$, nombre très voisin de $14^{Cal},00$, chaleur de neutralisation de HCl par KOH à 12°, température de l'expérience.

De même, si à $9^{Cal},00$ on ajoute $3^{Cal},52$, on trouve $12^{Cal},52$, nombre voisin de $12^{Cal},45$, chaleur de neutralisation de HCl par AzH^3.

Ces expériences montrent que la potasse et l'ammoniaque déplacent intégralement la morphine de ses sels et que, de plus, la morphine ainsi précipitée est identique à la morphine cristallisée à l'état d'hydrate.

En fait, dans ces expériences, la précipitation de la morphine n'est pas instantanée; le dégagement de chaleur se poursuit pendant plusieurs minutes, ce qui montre que la morphine mise en liberté par l'alcali subit une transformation progressive qui l'amène finalement à l'état d'hydrate cristallisé. Dans les premiers instants la liqueur reste limpide, la morphine demeure d'abord en dissolution dans l'eau; des frictions sur les parois du vase déterminent l'apparition de petits cristaux aux points frottés, le liquide se trouble peu à peu, et la morphine finit par se précipiter complètement. On doit rapprocher ces faits de la propriété suivante, utilisée dans la recherche de cet alcaloïde : la morphine, au moment de sa mise en liberté, peut se dissoudre dans l'éther et y rester en solution, tandis que la morphine cristallisée y est insoluble.

Le dégagement de chaleur progressif, que j'ai observé pendant la précipitation de la morphine, met en évidence la variation d'énergie qui accompagne le changement de propriétés de cette base.

CHAPITRE II.

CODÉINE.

La codéine présente avec la morphine une relation très étroite. M. Grimaux a, en effet, montré [1] d'une façon certaine que la codéine est l'éther méthylique de la mor-

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XCII, p. 1140.

phine et que c'est l'hydroxyle phénolique de la morphine qui est éthérifié. Ces faits donnent un intérêt particulier à l'étude thermique de la codéine.

Cet alcaloïde se présente en cristaux volumineux, fondant à 154°-155° et répondant à la formule $C^{18}H^{21}AzO^3.H^2O$.

L'analyse m'a, en effet, fourni les nombres suivants : trouvé : eau de cristallisation (perte à 100°) = 5,64; C = 68,13; H = 7,52; Az = 4,53; calculé : 5,68; 68,14; 7,25; 4,41.

Chaleur d'hydratation. — Elle a été déterminée en mesurant les chaleurs de neutralisation de la codéine anhydre et hydratée par l'acide chlorhydrique.

La codéine, déshydratée dans l'étuve à 100°, a été dissoute dans un équivalent de HCl; ce qui a dégagé $+9^{Cal},27$. La codéine hydratée, dissoute de même, a dégagé $+7^{Cal},04$.

On déduit de là la chaleur d'hydratation :

Cod. + H^2O liq. = Cod. hydratée .... $+2^{Cal},23$
Cod. + H^2O sol. = Cod. hydratée .... $+0^{Cal},67$

Chaleur de combustion. — La codéine anhydre étant très hygrométrique, j'ai de préférence déterminé la chaleur de combustion du corps hydraté; j'ai trouvé, pour 1^{gr}, les valeurs suivantes :

$7323^{cal},5$, $7349^{cal},5$, $7344^{cal},6$, $7330^{cal},1$; en moyenne : $7336^{cal},9$.

D'où pour 1 molécule = 317^{gr}.

Chaleur de combustion à volume constant .... $2325^{Cal},8$
» à pression constante ..... $2327^{Cal},7$

Chaleur de formation. — De la valeur précédente on déduit la chaleur de formation de la codéine à l'état hydraté

$C^{18} + H^{21} + Az + O^3 + H^2O$ liq. = Cod. hydratée... $+94^{Cal},4$

et, en tenant compte de la chaleur d'hydratation, on a

pour l'état anhydre

$C^{18} + H^{21} + Az + O^3 =$ Cod. anhydre........ $+92^{Cal},2$

Chaleur de dissolution. — La codéine est peu soluble dans l'eau froide, qui n'en dissout qu'environ $\frac{1}{100}$. J'ai pu cependant déterminer la chaleur de dissolution de cet alcaloïde. La codéine hydratée a été dissoute dans l'eau vers 15° (1 molécule dans 50^{lit} environ). J'ai trouvé :

Cod.H^2O + eau.......................... $-0^{Cal},68$

Chaleur de neutralisation. — Pour la codéine, comme d'ailleurs pour toutes les bases étudiées plus loin, je n'ai déterminé que la chaleur de neutralisation par l'acide chlorhydrique. La codéine anhydre a été dissoute dans un équivalent de HCl dilué dans 10^{lit} vers 16°

Cod. sol. + HCl diss. = Cod. HCl diss........ $+9^{Cal},27$

L'addition d'un deuxième équivalent de HCl n'a dégagé que $+0^{Cal},08$.

J'en déduis d'abord la chaleur de neutralisation de la base dissoute :

Cod. diss. + HCl diss. = Cod. HCl diss....... $+7^{Cal},72$

valeur bien inférieure à la chaleur de neutralisation de l'ammoniaque dissoute par HCl, qui est de $+12^{Cal},45$.

La valeur trouvée plus haut pour la chaleur de neutralisation de la codéine a été confirmée par l'expérience suivante : à une solution de chlorhydrate de codéine on ajoute la quantité équivalente de potasse; on a eu soin de prendre les solutions assez étendues pour que la codéine déplacée restât complètement dissoute, de façon à avoir un état final bien déterminé. Le dégagement de chaleur a été de $+5^{Cal},80$. L'addition d'un deuxième équivalent de potasse n'a donné lieu à aucun phénomène thermique appréciable.

Si à $5^{Cal},80$ on ajoute $7^{Cal},72$, chaleur de neutralisation

de la codéine dissoute, on trouve $13^{Cal},52$, nombre voisin de $13^{Cal},7$, chaleur de neutralisation de KOH par HCl. La concordance paraîtra suffisante si l'on considère que l'extrême dilution qu'il faut employer dans ces expériences ne permet pas d'atteindre à une grande précision. La potasse paraît donc déplacer totalement la codéine.

Il n'en est plus de même avec l'ammoniaque : le dégagement de chaleur n'a été que $+4^{Cal},06$; si à ce nombre on ajoute $7^{Cal},72$, on trouve $11^{Cal},78$, valeur notablement inférieure à $12^{Cal},45$, chaleur de neutralisation de l'ammoniaque. L'écart est ici de beaucoup supérieur aux erreurs d'expérience, et l'on doit admettre qu'il y a partage de l'acide entre les deux bases, l'ammoniaque s'emparant, du reste, presque entièrement de l'acide, à équivalents égaux des deux bases.

Chlorhydrate de codéine. — Ce sel s'obtient facilement en dissolvant la codéine dans une solution tiède d'acide chlorhydrique; on obtient par refroidissement de fines aiguilles enchevêtrées qui ont pour formule Cod. HCl. $2H^2O$.

J'ai, en effet, trouvé : eau de cristallisation = 9,63; HCl (dans le sel anhydre) = 10,85; calculé : 9,69; 10,88.

La chaleur de dissolution (1 molécule dans 10^{lit} environ) du sel hydraté, mesurée vers 10°, est $-7^{Cal},79$.

Contrairement au chlorhydrate de morphine, le chlorhydrate de codéine, abandonné à froid dans le vide sec, ne perd pas toute son eau de cristallisation. La perte est seulement de 4,77 pour 100, ce qui correspond à la disparition d'une seule molécule d'eau (calculé 4,84). La seconde n'est enlevée que difficilement; par exemple, dans l'étuve à 120°. Mais, à cette température, le sel commence à s'altérer.

J'ai obtenu de meilleurs résultats par dessiccation dans le vide, à 100°; le sel anhydre ainsi préparé est parfaitement blanc et ne présente pas de réaction alcaline. Sa dissolution dans l'eau a absorbé $-3^{Cal},07$.

De ces valeurs je déduis d'abord la chaleur d'hydrata-

tion du chlorhydrate de codéine :

Cod. HCl + $2H^2O$ liq .... $+4^{Cal},72$
Cod. HCl + $2H^2O$ sol .... $+1^{Cal},60$

La formation de cet hydrate dégage plus de chaleur que dans le cas du chlorhydrate de morphine, où l'on n'a que $+1^{Cal},39$ pour $3H^2O$ fixés. Ces résultats sont d'accord avec la plus grande stabilité de l'hydrate du sel de codéine.

On calcule ensuite facilement la chaleur de formation du chlorhydrate de codéine solide :

Cod. anhydre + HCl gaz. = Cod. HCl sol .... $+29^{Cal},74$

Nous pouvons maintenant comparer les résultats que nous a fournis l'étude thermique de la codéine avec les résultats relatifs à la morphine.

Évaluons d'abord la différence des chaleurs de combustion de la codéine et de la morphine, rapportées à l'état anhydre de ces corps. Nous avons :

	Cal
Chaleur de combustion de la codéine anhydre.....	2329,9
» » de la morphine anhydre...	2150,4
Différence..	179,5

M. Stohmann a mesuré les chaleurs de combustion d'un grand nombre d'éthers méthyliques (¹), et il résulte de ses recherches que la différence moyenne, entre la chaleur de combustion de l'éther et celle de l'alcool, du phénol ou de l'acide générateur, est environ 170^{Cal}-171^{Cal}. Dans le cas de certains phénols, M. Stohmann est arrivé à des valeurs un peu supérieures ; ainsi, entre l'éther crésylméthylique (méta) et le crésol, la différence atteint $176^{Cal},3$; entre l'éther xylénylméthylique (méta) et le xylénol, $176^{Cal},2$. La différence que j'ai trouvée entre la

(¹) *Journal für praktische Chemie*, t. XXXV, p. 33; t. XLVI, p. 539.

codéine et la morphine ne dépasse pas beaucoup ces valeurs.

C'est ici le lieu d'observer qu'on ne saurait attendre, entre les valeurs déduites des chaleurs de combustion, une concordance parfaite, surtout lorsqu'il s'agit de corps à poids moléculaires très élevés. Dans le cas des alcaloïdes qui nous occupent, il suffirait d'une erreur de $\frac{1}{300}$ sur les chaleurs de combustion, pour entraîner une variation de plus de 7^{Cal}. On ne saurait oublier ces limites d'erreur, dans toutes les déductions ayant, pour point de départ, la mesure des chaleurs de combustion.

Quoi qu'il en soit, les résultats que j'ai obtenus sont en complet accord avec ce fait que la codéine est l'éther méthylique de la morphine. Les formules de ces deux corps diffèrent en effet par CH^2; *a priori,* une telle différence peut provenir, soit de la substitution d'un groupe CH^3 à un hydrogène lié directement au carbone (homologie), soit de la substitution du même groupe à un hydrogène lié à l'azote, soit enfin de la même substitution portant sur l'hydrogène d'un hydroxyle (éther méthylique). Ces trois modes de substitution, capables de donner naissance à des corps isomères, présentent des caractères thermiques différents. La substitution d'un méthyle lié au carbone donne lieu à un accroissement de la chaleur de combustion de 156^{Cal}-157^{Cal} en moyenne. Si la liaison se fait par l'azote, l'accroissement atteint 164^{Cal}-165^{Cal} [1]. Si enfin la liaison se fait par l'intermédiaire d'un atome d'oxygène, la chaleur de combustion s'élève plus encore. La valeur que j'ai trouvée pour la codéine montre que c'est ce dernier cas qui est ici réalisé, et que la codéine est l'éther méthylique de la morphine.

Il est facile de voir en outre que c'est l'hydroxyle phé-

---

[1] MATIGNON, *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. XXVIII, p. 498.

nolique de cette dernière qui est éthérifié. J'ai fait remarquer, en effet, que l'addition de potasse à la codéine ne produit aucun effet thermique; la fonction phénolique si bien caractérisée de la morphine a donc disparu.

Cette disparition entraîne enfin un accroissement de l'intensité de la fonction basique dans la codéine. M. Berthelot a montré ([1]) qu'une fonction basique et une fonction acide, réunies dans une même molécule, s'affaiblissent mutuellement; la présence d'une fonction phénolique doit de même, quoique à un degré moindre, diminuer le caractère électro-positif du composé. Inversement, la disparition de cette fonction phénolique par éthérification doit accroître l'énergie de la fonction basique. L'expérience confirme pleinement ces conclusions, puisque la formation du chlorhydrate de codéine dégage $1^{Cal},77$ de plus que celle du chlorhydrate de morphine.

Les considérations thermiques qui précèdent confirment donc entièrement les relations actuellement admises entre la morphine et la codéine, et montrent comment la thermochimie peut utilement contribuer à la connaissance de la constitution des corps.

CHAPITRE III.

THÉBAINE.

La thébaïne forme des paillettes nacrées, qui fondent à 192°-193° et qui ont pour formule $C^{19}H^{21}AzO^{3}$. Elles m'ont fourni à l'analyse les nombres suivants : trouvé : $C = 73,19$, $H = 6,90$, $Az = 4,59$; calculé : $C = 73,31$, $H = 6,75$, $Az = 4,50$.

Chaleurs de combustion et de formation. — La combustion de la thébaïne dans la bombe calorimétrique a dégagé pour 1^{gr} :

$7835^{cal},2$; $7853^{cal},6$; $7847^{cal},4$; en moyenne : $7845^{cal},4$,

([1]) *Thermochimie*, t. I, p. 707.

d'où pour 1 molécule $= 311^{gr}$.

Chaleur de combustion à volume constant.....	$2439^{Cal},9$
» » pression constante ..	$2441^{Cal},8$

Je déduis de là la chaleur de formation à partir des éléments :

$$C^{19} + H^{21} + Az + O^{3} = \text{Thébaïne}\ldots \quad +74^{Cal},6$$

Examinons si ces résultats s'accordent avec les hypothèses en cours sur la constitution de la thébaïne.

Les importants travaux de MM. Fischer et Vongeritchen (¹), Knorr (²) sur la morphine et la codéine, Freund et Göbel (³) sur la thébaïne, ont rendu probables pour ces corps les formules suivantes :

```
                    O                                  O
 HO               /   \ CH²        CH³O               /   \ CH²
    \ C¹⁴H¹⁰ <         |               \ C¹⁴H¹⁰ <         |
 HO /               \  CH²           HO /               \  CH²
                    Az                                 Az
                    |                                  |
                    CH²                                CH³
          Morphine.                         Codéine.

                              O
          CH³O               /   \ CH²
              \ C¹⁴H⁸ <          |
          CH³O /              \  CH²
                              Az
                              |
                              CH³
                         Thébaïne.
```

Le noyau en C^{14} qui figure dans ces formules est celui du phénanthrène. Mais, tandis que la morphine et la codéine seraient des dérivés d'un phénanthrène tétrahydrogéné, la thébaïne serait celui d'un phénanthrène dihydro-

(¹) *Berichte*, t. XIX, p. 792.
(²) *Berichte*, t. XXII, p. 181-1113; t. XXVII, p. 1144.
(³) *Berichte*, t. XXVIII, p. 943.

géné. Rien ne prouve d'ailleurs jusqu'ici que les méthoxyles de la thébaïne occupent dans la molécule la même place que les hydroxyles de la morphine.

Si l'on considère la thébaïne, on voit que la fixation de H^2 conduirait à un corps qui serait, soit l'éther diméthylique de la morphine, soit un isomère de ce dernier. Comme les isoméries de position dans la série aromatique n'entraînent que des variations thermiques faibles, nous pouvons essayer de voir si les relations supposées entre la morphine et la thébaïne sont confirmées par les données thermiques.

La chaleur de combustion de la morphine étant $2150^{Cal}3$, celle de son éther diméthylique s'obtiendra approximativement en ajoutant $170^{Cal} \times 2$; on obtient ainsi $2490^{Cal},3$. La chaleur de formation de ce corps peut, par suite, être évaluée à $+95^{Cal},1$. J'ai trouvé plus haut pour la thébaïne $+74^{Cal},6$.

La différence, $+20^{Cal},5$, correspondrait donc à la fixation de H^2. Cette valeur est de l'ordre de celles qui ont été déterminées pour le passage d'un dérivé dihydrogéné à un dérivé tétrahydrogéné dans la série aromatique : ainsi, la fixation de H^2 sur le dihydrobenzène dégage $+25^{Cal},0$.

La valeur trouvée pour la formation de la thébaïne est donc voisine de celle qu'on aurait pu calculer en s'appuyant sur les relations actuellement admises entre cet alcaloïde et la morphine. C'est un nouvel argument en faveur de l'exactitude de ces relations.

Chaleur de neutralisation. — J'ai déterminé la chaleur de neutralisation de la thébaïne par l'acide chlorhydrique. La thébaïne finement pulvérisée a été dissoute dans un équivalent d'acide dilué ($1^{éq}$ dans 10^{lit}) vers 20°.

$$\text{Tb sol.} + \text{H Cl diss.} = \text{Tb H Cl diss.} \ldots\ldots \quad +6^{Cal},93.$$

L'addition d'un second équivalent de H Cl ne donne lieu qu'à un phénomène thermique trop faible pour pouvoir être mesuré.

Si à la dissolution de chlorhydrate obtenue dans l'expérience de neutralisation on ajoute 1 équivalent d'ammoniaque, la thébaïne est précipitée. Le dégagement de chaleur qui se produit alors n'est pas instantané, mais il se manifeste pendant plusieurs minutes : il atteint $+5^{Cal},48$. Si à ce nombre nous ajoutons $+6^{Cal},93$, nous trouvons $+12^{Cal},41$, valeur très voisine de $+12^{Cal},45$, chaleur de neutralisation de l'ammoniaque par l'acide chlorhydrique. La thébaïne subit donc, dans les minutes qui suivent sa précipitation, une modification progressive qui la rend identique avec la thébaïne anhydre et cristallisée dont on est parti.

Chlorhydrate de thébaïne. — Ce sel ne peut s'obtenir par évaporation de sa solution aqueuse, car il se résinifie. On le prépare en délayant la thébaïne dans un peu d'alcool et ajoutant une solution alcoolique de HCl ; il faut éviter un excès d'acide. La solution obtenue ainsi laisse déposer des cristaux assez volumineux qui ont pour formule $C^{19}H^{21}AzO^{3}HCl.H^{2}O$.

J'ai, en effet, trouvé : eau de cristallisation (à 100°) $= 4,83$; HCl (dans le sel hydraté) $= 9,96$; calculé : 4,92 ; 9,98.

La dissolution dans l'eau (1 molécule dans 10^{lit} environ) du sel hydraté a absorbé vers 20° $-5^{Cal},21$.

Le chlorhydrate de thébaïne se déshydrate facilement à 100° ; il perd aussi son eau de cristallisation à froid dans le vide sur l'acide sulfurique. Le sel anhydre se dissout dans l'eau en dégageant $+0^{Cal},02$. Le mode de déshydratation est sans influence sur la chaleur de dissolution.

De ces déterminations je déduis d'abord la chaleur d'hydratation du chlorhydrate de thébaïne

Tb H Cl + H^2O liq.	$+5^{Cal},23$,
Tb H Cl + H^2O sol.	$+3^{Cal},67$,

et, enfin, la chaleur de formation du sel solide

Tb sol. + H Cl gaz. = Tb H Cl sol.	$+24^{Cal},31$

Ces résultats appellent quelques remarques.

1° Tandis que les chaleurs de dissolution des chlorhydrates anhydres de morphine et de codéine étaient voisines, $-2^{Cal},39$ et $-2^{Cal},07$, celle du chlorhydrate de thébaïne est notablement supérieure, et cela malgré la relation étroite qui relie la thébaïne aux deux alcaloïdes précédents;

2° La chaleur d'hydratation du chlorhydrate de thébaïne surpasse la valeur ordinaire des chaleurs d'hydratation rapportées à une molécule d'eau. Elle est, en particulier, beaucoup plus grande que pour le chlorhydrate de codéine, et cependant l'hydrate de ce dernier sel est plus stable que celui du chlorhydrate de thébaïne;

3° La chaleur de formation du chlorhydrate de thébaïne solide n'est que $+24^{Cal},31$. La thébaïne bleuit le tournesol, et nous verrons plus loin (Chapitre VII) que les bases, dont le chlorhydrate n'est formé qu'avec un dégagement de chaleur voisin de 24^{Cal}-25^{Cal}, sont sans action sur ce réactif.

Cette triple anomalie est peut-être due à une modification que subit le sel pendant sa déshydratation; la variation d'énergie qui accompagne ce phénomène se manifeste, au moment de la dissolution, par un dégagement de chaleur supplémentaire qui a pour effets :

1° D'augmenter la chaleur de dissolution;

2° D'augmenter de la même quantité la chaleur d'hydratation;

3° De diminuer, au contraire, d'autant la chaleur de formation du sel solide.

Nous aurons l'occasion de retrouver, à propos de l'opianate de potassium, un exemple indiscutable de modifications de ce genre produites pendant la déshydratation.

DEUXIÈME PARTIE.

CHAPITRE IV.

PAPAVÉRINE.

Cet alcaloïde forme de petits prismes fondant à 146°-147° et ayant pour formule $C^{20}H^{21}AzO^{4}$.

Son analyse m'a fourni les résultats suivants : trouvé : C = 70,78, H = 6,40, Az = 4,28 ; calculé, C = 70,79, H = 6,19, Az = 4,13.

Chaleurs de combustion et de formation. — La combustion de la papavérine dans la bombe calorimétrique a dégagé pour 1^{gr}

$7298^{cal},3$; $7314^{cal},2$; $7309^{cal},4$; en moyenne : $7307^{cal},3$;

d'où pour 1 molécule = 339^{gr}.

Chaleur de combustion à volume constant... $2477^{Cal},2$
» à pression constante. $2478^{Cal},8$

Je déduis de là la chaleur de formation à partir des éléments :

$C^{20} + H^{21} + Az + O^{4}$ = Papavérine........ $+131^{Cal},9$.

Chaleur de neutralisation. — J'ai mesuré la chaleur de neutralisation de la papavérine par l'acide chlorhydrique. La papavérine finement pulvérisée a été dissoute

dans 1 équivalent de H Cl dilué (10^{lit}), vers 18°,

$$\text{Pa sol.} + \text{H Cl diss.} = \text{Pa H Cl diss} \ldots\ldots\ldots \quad +4^{Cal},15.$$

L'addition d'un second équivalent de H Cl ne donne lieu qu'à un phénomène thermique trop faible pour pouvoir être mesuré.

Si, à la dissolution de chlorhydrate obtenue dans l'expérience de neutralisation, on ajoute un équivalent d'ammoniaque, la papavérine est précipitée sous forme d'un liquide huileux qui ne se transforme que très lentement en papavérine cristallisée. Au moment de la précipitation, on observe un dégagement de chaleur instantané de $+7^{Cal},04$. Si la base était précipitée à l'état cristallisé, la chaleur dégagée serait la différence entre la chaleur de neutralisation de l'ammoniaque $+12^{Cal},45$ et celle de la papavérine cristallisée $+4^{Cal},15$, c'est-à-dire $+8^{Cal},30$.

La transformation de la papavérine précipitée sous forme de liquide huileux, en papavérine cristallisée, dégage donc $8^{Cal},30 - 7^{Cal},04 = +1^{Cal},26$.

Chlorhydrate de papavérine. — Ce sel se prépare en dissolvant la papavérine dans l'acide chlorhydrique dilué; un excès d'acide précipite le sel sous forme d'un liquide huileux qui se prend bientôt en cristaux. On purifie ceux-ci par une nouvelle cristallisation dans l'eau. Les cristaux volumineux ainsi obtenus sont anhydres. Ils renferment : trouvé : $HCl = 9,67$; calculé : $HCl = 9,72$.

La dissolution de ce sel dans l'eau (1^{mol} dans 10^{lit} environ), vers 18°, absorbe $-4^{Cal},93$.

Je déduis de là la chaleur de formation du chlorhydrate solide :

$$\text{Pa sol.} + \text{H Cl gaz} = \text{Pa H Cl sol} \ldots\ldots\ldots \quad +26^{Cal},48.$$

Les importants travaux de M. Goldschmiedt ont con-

à attribuer à la papavérine la formule de constitution vante :

CH^3O —
CH^3O —
Az
CH^2
— O CH^3
OCH^3

C'est donc un dérivé de l'isoquinoléine. La chaleur de formation du chlorhydrate d'isoquinoléine est $+ 25^{Cal},67$; elle est donc voisine de celle que j'ai déterminée pour le chlorhydrate de papavérine. Les substitutions, qui ont porté sur le noyau de l'isoquinoléine, n'ont que fort peu changé l'intensité de la fonction basique.

CHAPITRE V.

NARCOTINE.

La narcotine se présente en petits prismes fondant à 175°-176° et qui répondent à la formule $C^{22}H^{23}AzO^7$.

L'échantillon que j'ai utilisé m'a donné l'analyse suivante : trouvé : $C = 63,80$; $H = 5,73$; $Az = 3,51$; calculé : $C = 63,92$; $H = 5,57$; $Az = 3,39$.

Chaleurs de combustion et de formation. — La com-

bustion de la narcotine dans la bombe calorimétrique a dégagé pour 1^{gr} :

$6391^{cal},7$; $6404^{cal},9$; $6407^{cal},2$; $6402^{cal},6$;
Moyenne : $6401^{cal},6$;

d'où, pour 1 molécule $= 413^{gr}$,

Chaleur de combustion à volume constant...	$2643^{Cal},8$
» à pression constante..	$2644^{Cal},8$

Je déduis de là la chaleur de formation par les éléments

$$C^{22} + H^{23} + Az + O^{7} = \text{Narcotine}..... \quad +223^{Cal},5.$$

Chaleur de neutralisation. — J'ai mesuré la chaleur de neutralisation de la narcotine par l'acide chlorhydrique. La base pulvérisée très finement a été dissoute dans 1 équivalent de HCl (10^{lit}) vers 16°

$$\text{No sol.} + \text{HCl diss.} = \text{NoHCl diss.}..... \quad +2^{Cal},33.$$

L'addition d'un second équivalent d'acide n'a dégagé que $+0^{Cal},03$.

Si, à la dissolution de chlorhydrate obtenue dans l'expérience de neutralisation, on ajoute 1 équivalent d'ammoniaque, la narcotine est précipitée immédiatement et forme d'abord une masse caillebottée très volumineuse, puis le précipité devient peu à peu grenu et cristallin. Cette transformation de la narcotine est accompagnée d'un dégagement de chaleur très notable. Dans une expérience, le dégagement de chaleur au bout de la première minute atteignait seulement, pour une molécule de narcotine précipitée, $+5^{Cal},1$; au bout de cinq minutes, il s'élevait à $+9^{Cal},3$. A ce moment, la transformation ne paraît pas encore entièrement accomplie, mais elle devient de plus en plus lente, et il est impossible d'observer nettement la fin du phénomène, et, par suite, de mesurer le dégagement total de chaleur.

La précipitation de la narcotine par l'ammoniaque à

l'état cristallisé devrait dégager $12^{Cal},45 - 2^{Cal},33$, c'est-à-dire $+10^{Cal},12$. On voit, dès lors, que la transformation de la narcotine récemment précipitée en narcotine cristallisée correspond à un dégagement de chaleur d'environ $+5^{Cal}$.

Chlorhydrate de narcotine. — Si l'on évapore une solution de narcotine dans l'acide chlorhydrique étendu, on obtient une masse visqueuse et filante, qui, par addition d'un peu d'alcool ou de chloroforme, se prend en un magma cristallin. On redissout dans l'alcool bouillant, et l'on obtient par refroidissement de petits cristaux brillants très solubles dans l'eau, l'alcool et le chloroforme. On indique généralement, d'après Dott ([1]), que le chlorhydrate de narcotine retient une molécule d'eau; cet auteur a cependant observé un échantillon de ce sel qui contenait $3H^2O$. Pour moi, c'est ce dernier hydrate que j'ai obtenu. J'ai, en effet, trouvé : H^2O (perte dans le vide sec) = 10,52; HCl (dans le sel anhydre) = 8,11; calculé : 10,73; 8,12.

Cet hydrate est d'ailleurs peu stable : abandonné à l'air, il perd peu à peu une partie de son eau; ainsi un échantillon a perdu de l'eau pendant un mois environ. La perte s'est élevée à 6,80 pour 100; une perte de $2H^2O$ exigerait 7,15.

Le chlorhydrate de narcotine est soluble sans décomposition dans l'eau pure, du moins à froid, les sels basiques signalés par Beckett et Wright ([2]) ne se produisant que par l'action prolongée de l'eau bouillante. Aussi ai-je pu déterminer facilement la chaleur de dissolution du chlorhydrate de narcotine : le sel anhydre a été dissous dans l'eau (1 molécule dans 10^{lit} environ) vers 20°, ce qui a absorbé $-1^{Cal},99$.

([1]) Dott, *Pharmaceutical Journal*, 3e série, t. XIV, p. 581.

([2]) *Journal Chemical Society*, t. XXIX, p. 164.

Je déduis de là la chaleur de formation du chlorhydrate solide.

$$\text{No sol.} + \text{H Cl gaz} = \text{No H Cl sol.} \ldots \quad +21^{\text{Cal}},72.$$

On attribue à la narcotine la formule de constitution

H²
C
CH²
CH³O
CH²O²
Az—CH³
CH
CH——O
—CO
—O CH³
O CH³

Elle dériverait donc de la tétrahydroisoquinoléine. Cette dernière est, d'après les recherches de M. Delépine (¹), une base forte dont le chlorhydrate est formé avec un dégagement de $34^{\text{Cal}},29$. La narcotine est au contraire une base faible. Les différentes substitutions qui ont porté sur le noyau de l'hydroisoquinoléine ont produit ici un affaiblissement considérable de l'intensité de la fonction basique. Mais ces substitutions sont trop nombreuses et trop variées pour qu'on puisse tenter de déterminer la part qui revient à chacune d'elles dans cet affaiblissement.

(¹) *Annales de Chimie et de Physique*, 7ᵉ série, t. XVI, p. 253.

CHAPITRE VI.

NARCÉINE.

La formule admise pour la narcéine, depuis les travaux de MM. Freund et Frankforter (1), est $C^{23}H^{27}AzO^8$, $3H^2O$. Le produit commercial que j'ai utilisé constituait un hydrate à $2H^2O$; il m'a donné, en effet, l'analyse suivante : trouvé : eau de cristallisation (perte à 100°) = 7,40; C = 57,37; H = 6,60; Az = 2,98; calculé : 7,48; 57,38; 6,44; 2,91.

Ce corps, dissous dans l'eau bouillante, donne par refroidissement l'hydrate anciennement connu à $3H^2O$. Si, au contraire, on évapore une solution aqueuse de narcéine, en la maintenant à 100°, il se forme dans le liquide des cristaux constituant un nouvel hydrate qui renferme seulement $1H^2O$ (H^2O, trouvé : 3,89; calculé : 3,88). A côté de l'hydrate à $3H^2O$ déjà décrit, la narcéine peut donc donner deux autres hydrates renfermant 1 et 2 molécules d'eau.

Ces trois hydrates ont d'ailleurs le même aspect : ils forment des aiguilles soyeuses, extrêmement fines et se feutrant facilement.

Chaleur d'hydratation. — Elle a été déterminée en mesurant la chaleur de dissolution de la narcéine et de ses trois hydrates dans la potasse étendue. On a dissous une molécule de narcéine dans deux molécules de potasse (1 molécule KOH dans 25^{lit}). Le dégagement de chaleur a été, vers 14° :

			Cal
Pour	Né anhydre	dissous dans 2KOH.....	+12,0
»	Né, H^2O	»	+ 8,9
»	Né, $2H^2O$	»	+ 5,8
»	Né, $3H^2O$	»	+ 2,8

(1) *Annales de Liebig*, t. CCLXXVII, p. 20.

On déduit de là les chaleurs d'hydratation :

	Eau liquide.	Eau solide.
	Cal	Cal
Né + H^2O	+ 3,1	+ 1,54
Né + $2H^2O$....	+ 6^{Cal},2 ou + 3,1 × 2	+ 1,54 × 2
Né + $3H^2O$....	+ 9^{Cal},2 ou + 3,07 × 3	+ 1,51 × 3

La chaleur dégagée dans la formation de ces hydrates est sensiblement proportionnelle au nombre de molécules d'eau qu'ils renferment. Il y a cependant une légère décroissance pour la troisième molécule.

Chaleur de combustion. — La narcéine anhydre étant très hygrométrique, on a brûlé dans la bombe l'hydrate à $2H^2O$. Il a été nécessaire d'employer une très petite quantité de camphre pour faciliter la combustion. La combustion a dégagé pour 1^{gr} de substance :

$5820^{cal},9$; $5823^{cal},8$; $5824^{cal},9$; moyenne : $5823^{cal},2$,

d'où pour 1 molécule = 481^{gr} :

Chaleur de combustion à volume constant.....	$2790^{Cal},9$
» à pression constante...	$2792^{Cal},2$

Chaleur de formation. — On déduit de là la chaleur de formation de la narcéine hydratée.

$$C^{23} + H^{27} + Az + O^8 + 2H^2O \text{ liq.} = C^{23}H^{27}AzO^8, 2H^2O \dots\dots + 308^{Cal},4$$

et, en tenant compte de la chaleur d'hydratation, on a pour le corps anhydre

$$C^{23} + H^{27} + Az + O^8 = C^{23}H^{27}AzO^8 \dots + 302^{Cal},2.$$

La formule de la narcéine diffère de celle de la narcotine par les éléments d'une molécule d'alcool méthylique en plus. On aurait dès lors

Narcotine + CH^4O liq. = Narcéine........ + $17^{Cal},0$

En fait, on n'a pas obtenu la narcéine par simple addition

de l'alcool méthylique à la narcotine, mais M. Roser (1) en a fait la synthèse par l'action de la soude sur l'iodométhylate de narcotine.

La narcéine n'est pas cependant le méthylhydrate de la narcotine. Ses propriétés ont fait proposer pour ce corps la formule

H^2
C
CH^2
CH^3O
CH^2O^2
CH^3
Az
CH^3
CH^2
CO
— COOH
— OCH^3
OCH^3

Il y aurait donc, dans la transformation de la narcotine en narcéine, une modification profonde de la molécule (apparition d'une fonction acide et d'une fonction cétonique) et rupture d'une chaîne fermée. C'est à ce phénomène complexe que se rapporte la variation d'énergie évaluée plus haut.

Chaleur de neutralisation. — J'ai mesuré la chaleur de neutralisation de la narcéine par l'acide chlorhydrique. La narcéine ne se dissout pas dans la quantité équivalente d'acide étendu; il faut employer un excès d'acide pour que

(1) *Annales de Liebig*, t. CCXLVII, p. 167.

la dissolution soit complète. D'autre part, il y aurait inconvénient à employer une liqueur trop acide, car le chlorhydrate de narcéine est fort peu soluble dans un grand excès d'acide. J'ai obtenu une dissolution complète et assez rapide, en employant, pour 1 molécule de Né, $2H^2O$, 5 molécules d'acide (1 molécule HCl dans 10^{lit}). J'ai trouvé ainsi vers 15° :

$$\text{Né}, 2H^2O \text{ sol.} + HCl \text{ diss.}$$
$$= \text{Né}HCl \text{ diss.} + 2H^2O \text{ liq} \ldots\ldots\ldots\ldots \quad -4^{Cal},62$$

pour la base anhydre on aurait donc :

$$\text{Né sol} + HCl \text{ liq.} = \text{Né}HCl \text{ diss} \ldots\ldots\ldots \quad +1^{Cal},58.$$

Chlorhydrate de narcéine. — Ce sel s'obtient en dissolvant la narcéine dans l'acide chlorhydrique étendu, et en ajoutant un grand excès d'acide ; il se sépare bientôt des cristaux brillants ayant pour formule

$$C^{23}H^{27}AzO^8HCl.3H^2O.$$

J'ai en effet trouvé : eau de cristallisation (perte à 120°) = 10,01; HCl (dans le sel hydraté) = 6,77; calculé : 10,08; 6,81.

Ce sel ne se dissout pas entièrement dans l'eau pure qui le décompose. Cela n'a rien de surprenant, si l'on considère la faible chaleur de formation du chlorhydrate dissous. D'après les données qui précèdent, la décomposition du chlorhydrate dissous avec formation de l'hydrate de narcéine à $3H^2O$ solide dégagerait $+7^{Cal},62$, nombre qui explique l'instabilité de ce sel en présence de l'eau.

Ce chlorhydrate peut se dissoudre sans altération dans l'eau acidulée par HCl, ce qui permet de réaliser, par dissolution du sel dans l'eau acidulée, l'état final obtenu dans les expériences de neutralisation.

J'ai trouvé ainsi, pour chaleur de dissolution du sel hydraté, vers 15°, $-9^{Cal},30$.

Le sel anhydre a absorbé en se dissolvant — $2^{Cal},54$.

De ces valeurs je déduis d'abord la chaleur d'hydratation du sel :

Né H Cl + 3 H^2O liq	$+ 6^{Cal},76$
Né H Cl + 3 H^2O sol	$+ 2^{Cal},08$

puis la chaleur de formation du chlorhydrate solide :

Né sol. + H Cl gaz = Né H Cl sol .... $+ 21^{Cal},52$

Sel de potassium. — J'ai donné plus haut la chaleur de dissolution de 1 molécule de narcéine dans 2 molécules de potasse. Si, à la liqueur obtenue ainsi, on ajoute 1 molécule de HCl, le dégagement de chaleur est de $+13^{Cal},4$ vers 14°, température à laquelle la chaleur de neutralisation de KOH par HCl est $+13^{Cal},9$. On en déduit que la deuxième molécule de potasse a dégagé avec la narcéine $+ 0^{Cal},5$. On a par conséquent, pour la première molécule de potasse :

Né sol. + KOH diss.... $+11^{Cal},5$

J'ai préparé le sel de potassium solide d'après les indications de Freund (¹). Ce sel retient une molécule d'alcool de cristallisation qu'il perd facilement dans le vide sur l'acide sulfurique. Il a alors pour formule $C^{23}H^{26}AzO^8K$ (K trouvé 7,89, calculé 8,05). Cette substance très hygrométrique est très soluble dans l'eau, et j'ai trouvé pour chaleur de dissolution, vers 12°, $+ 8^{Cal},85$.

Il est alors facile de calculer la chaleur de formation du sel solide, d'après la réaction

$C^{23}H^{27}AzO^8$ sol. + KOH sol.
$= C^{23}H^{26}AzO^8K$ sol. + H^2O sol........ $+16^{Cal},7$

Le fait le plus important qui ressort de l'étude thermique de la narcéine est l'existence d'une fonction acide

(¹) *Annales de Liebig*, t. CCLXXVII, p. 35.

bien caractérisée. La formation du sel de potassium solide dégage $+16^{Cal},7$; c'est là une valeur inférieure à la chaleur de formation des sels de potassium des acides proprement dits (acétates, benzoates, etc.), mais supérieure d'autre part à celle des phénates. On a donc affaire ici à une véritable fonction acide, un peu affaiblie seulement par la coexistence, dans la même molécule, d'une fonction basique. Cette dernière est elle-même très faible, le caractère acide et le caractère basique de la molécule s'atténuant mutuellement.

CHAPITRE VII.

ACTION DES ALCALOIDES DE L'OPIUM SUR QUELQUES RÉACTIFS COLORÉS.

Les six alcaloïdes, étudiés dans les Chapitres qui précèdent, se rangent, d'après leurs chaleurs de neutralisation par HCl dissous, dans l'ordre suivant :

	Base solide anhydre.	
	HCl dissous, sel dissous.	HCl gaz, sel solide.
Codéine	9,27	29,74
Morphine	7,18	27,97
Thébaïne	6,93	24,31
Papavérine	4,15	26,48
Narcotine	2,33	21,72
Narcéine	1,58	21,52

On remarquera d'abord que les chaleurs de formation des chlorhydrates solides se rangent dans le même ordre que les chaleurs de neutralisation, sauf en ce qui concerne la thébaïne et la papavérine, dont les rangs sont intervertis. Cela est dû sans doute à une modification subie par le chlorhydrate de thébaïne pendant sa déshydratation, modification dont j'ai déjà indiqué la probabilité.

Quoi qu'il en soit, nous avons là une série de six bases, dont l'énergie, mesurée par des données thermiques, dé-

croît depuis la codéine (base relativement forte) jusqu'à la narcéine, base très faible. J'ai pensé qu'il y aurait quelque intérêt à étudier l'action de ces bases sur divers réactifs colorés, dans l'espoir d'arriver à fixer approximativement, par une donnée thermique, les limites dans lesquelles chacun de ces réactifs est utilisable.

J'ai employé pour ces expériences la phtaléine du phénol, qui n'est sensible qu'à l'action des bases fortes, l'hélianthine, qui vire même sous l'action des bases faibles, et le tournesol, qui possède des propriétés intermédiaires.

Une difficulté apparente, en ces sortes de recherches, réside dans l'insolubilité de certaines bases dans l'eau. En des circonstances analogues, on a eu parfois recours à des solutions alcooliques. L'emploi d'un solvant autre que l'eau peut changer complètement les résultats. J'exposerai d'abord quelques expériences qui montrent combien les indications des réactifs colorés peuvent être modifiées en présence de l'alcool.

1° Une solution aqueuse de codéine rougit la phtaléine, tandis qu'une solution alcoolique reste sans action sur ce réactif. On ne saurait attribuer cette différence à une alcalinité accidentelle de l'eau employée, car cette eau employée seule ne rougit pas la phtaléine. On ne saurait l'expliquer davantage par une acidité de l'alcool employé; il suffit en effet d'ajouter une quantité d'eau suffisante à la solution alcoolique de codéine, additionnée de phtaléine et restée incolore, pour faire apparaître la coloration rose; une simple addition d'eau (non alcaline) ne saurait détruire l'acidité de l'alcool, si celle-ci existait réellement.

2° Si l'on verse une même quantité de tournesol sensible (de teinte violacée) dans deux verres contenant, l'un de l'eau distillée, l'autre de l'alcool à 95°, la teinte est plus bleue du côté de l'alcool, que du côté de l'eau.

3° Quelques gouttes d'hélianthine, rougies par une trace d'acide chlorhydrique, passent au jaune par addition

d'alcool; si l'on ajoute ensuite une grande quantité d'eau, la teinte rose apparaît de nouveau. Il faudrait admettre ici que l'alcool fût basique et l'eau acide, ce qui n'est pas, car l'eau employée seule ne fait pas virer l'hélianthine au rose.

Ces expériences montrent donc nettement quelle perturbation la présence de l'alcool peut apporter dans les indications des réactifs colorés.

A quelle cause doit-on rapporter ces phénomènes qui paraissent tout d'abord singuliers? Il me semble qu'on doit en chercher la raison dans la différence de constitution des solutions aqueuses et des solutions alcooliques.

D'après les théories actuellement admises, une base en solution est plus ou moins dissociée en deux ions, dont l'un est toujours l'hydroxyle OH, l'autre le reste de la molécule; un acide est de même dissocié en deux ions, dont l'un est toujours l'hydrogène H. Cette dissociation est d'autant plus grande que l'intensité de la fonction acide ou basique est plus accentuée; elle est d'ailleurs en relation directe avec la conductibilité électrique de la solution: celle-ci étant d'autant plus conductrice que la substance qu'elle renferme est plus fortement ionisée.

Le degré de dissociation des électrolytes dépend d'autre part de la nature du solvant: l'eau paraît posséder ce pouvoir de dissociation au plus haut degré, tandis que l'alcool ne le possède qu'à un degré moindre. Ainsi Kablukoff (¹) a montré que la conductibilité de l'acide chlorhydrique est fortement diminuée en solution alcoolique: 6 pour 100 d'alcool dans la solution suffisent pour abaisser la conductibilité de 20 pour 100.

S'il en est ainsi, si les bases et les acides dissous dans l'alcool ne sont que faiblement ionisés, leurs propriétés dans ces solutions doivent apparaître comme affaiblies, et peuvent, jusqu'à un certain point, être masquées. Cette hypothèse me paraît rendre compte des faits observés.

(¹) *Zeit. physik. Chemie*, t. IV, p. 429.

Ainsi la phtaléine du phénol, qui n'est sensible qu'à l'action des bases fortes, rougit en présence d'une solution aqueuse de codéine, tandis qu'une solution alcoolique reste sans action. La présence de l'alcool a donc affaibli l'énergie de la base.

L'hélianthine, au contraire, est rougie par les acides forts seulement. Nous avons vu que quelques gouttes d'hélianthine, rougies par une trace de HCl, passent au jaune par addition d'alcool. L'alcool, en diminuant l'ionisation de l'acide, en a affaibli les propriétés au point qu'il n'agit plus sur le réactif.

Les indications des réactifs colorés peuvent donc être modifiées en présence de dissolvants autres que l'eau, l'emploi de l'alcool peut en particulier conduire à des résultats incorrects : c'est là une condition qui a été parfois méconnue, mais que je me suis attaché à observer dans les expériences que je vais maintenant exposer.

Codéine. — 1° La solution aqueuse de codéine rougit nettement la phtaléine du phénol. Si, à une dissolution de chlorhydrate de codéine additionnée d'une goutte de phtaléine, on ajoute une solution titrée de potasse, le liquide ne rougit pas dès les premières gouttes d'alcali, le virage se fait ensuite progressivement, mais bien avant qu'on ait ajouté la quantité de potasse nécessaire pour décomposer tout le chlorhydrate.

2° La solution aqueuse de codéine *rougit* fortement le tournesol.

3° Elle ramène au jaune l'hélianthine rougie par HCl.

Morphine. — 1° La morphine, quoique légèrement soluble dans l'eau, paraît sans action sur la phtaléine. Cependant, si, à une solution alcoolique de morphine additionnée de phtaléine, on ajoute de l'eau, on voit apparaître une teinte rose très faible et très fugace.

Si, dans une solution de chlorhydrate de morphine additionnée d'une goutte de phtaléine, on verse une solution titrée de potasse, le virage ne se produit que lorsque tout

le chlorhydrate a été décomposé. Une double cause pourrait ici intervenir pour enlever la netteté du phénomène : d'abord la morphine pourrait agir directement sur le réactif, ce qui tendrait à faire commencer le virage trop tôt; d'autre part, nous avons vu que la morphine se combine à la potasse, ce qui pourrait avoir pour effet de retarder le virage.

En fait, bien que le virage ne soit pas absolument brusque, les deux causes perturbatrices que je viens de signaler ne semblent pas avoir une influence bien sensible. Ainsi, dans une expérience, il a fallu 208 divisions de potasse pour produire le virage, la quantité calculée étant 204 divisions.

Il ressort de là que la morphine n'a pas d'action appréciable sur la phtaléine, et que, d'autre part, la fonction phénolique de la potasse n'empêche pas l'action de la potasse sur le réactif employé.

2° La morphine bleuit nettement le tournesol.

3° Elle ramène au jaune l'hélianthine.

Thébaïne. — 1° Vis-à-vis de la phtaléine, la thébaïne se comporte comme la morphine : teinte rose faible et fugace si l'on ajoute de l'eau à une solution alcoolique de thébaïne additionnée du réactif.

Si l'on prend une solution contenant un poids connu de chlorhydrate de thébaïne, et qu'on ajoute de la potasse titrée, la phtaléine rougit lorsque tout le chlorhydrate est décomposé. Le virage, sans être instantané, est cependant assez net pour qu'on puisse, par ce moyen, doser l'acide chlorhydrique contenu dans le sel : c'est ainsi que j'ai trouvé 9,96 pour 100 d'acide, la teneur calculée étant 9,98.

2° Si, à une solution aqueuse de tournesol rougi par une trace de HCl, on ajoute de la thébaïne pulvérisée et qu'on agite, le liquide devient bleu. La thébaïne étant complètement insoluble dans l'eau, cet exemple montre qu'il n'est pas indispensable de dissoudre les substances

dont on veut examiner l'action sur les réactifs colorés.

3° La thébaïne jaunit l'hélianthine.

Papavérine. — 1° Elle s'est montrée sans aucune action sur la phtaléine. L'action d'une solution titrée de potasse sur le chlorhydrate, en présence de ce réactif, permet de titrer exactement l'acide contenu dans le sel; le virage est d'une netteté parfaite.

2° On indique en général que la papavérine possède une faible réaction alcaline vis-à-vis du tournesol. Cela est exact si l'on opère avec une solution alcoolique de cette base, mais il n'y a aucune action si l'on opère simplement en présence de l'eau, comme je l'ai indiqué à propos de la thébaïne.

3° Dans ces mêmes conditions, l'hélianthine est jaunie par la papavérine.

Narcotine. — 1° La narcotine est sans action sur la phtaléine. On peut facilement doser HCl contenu dans son chlorhydrate, en opérant comme je l'ai indiqué plus haut.

2° La narcotine n'agit pas sur le tournesol.

3° Elle ramène au jaune l'hélianthine.

Narcéine. — 1° Cette base n'agit pas sur la phtaléine; si l'on ajoute une solution titrée de potasse à une solution de chlorhydrate, la fonction acide de la narcéine n'empêche pas le virage, ce qui s'accorde avec la faiblesse de cette fonction acide.

2° La narcéine est sans action sur le tournesol.

3° Elle ramène l'hélianthine au jaune.

Nous venons de voir que la fonction phénolique de la morphine et la fonction acide de la narcéine ne sont pas décelées par la phtaléine. J'ai cherché si elles ne pourraient pas être mises en évidence par un autre réactif; j'ai employé à cet effet le bleu C4B qui, comme on sait, est sensible à l'action des acides très faibles.

Ce réactif, rougi par la potasse, est ramené par la morphine à une teinte violacée sans qu'on puisse atteindre le bleu franc que donnent les acides.

La narcéine, dans les mêmes conditions, ramène le réactif au bleu. L'action est plus nette que dans le cas de la morphine, mais elle est progressive et n'est pas susceptible de constituer une méthode de dosage.

En résumé, l'action des bases sur les réactifs colorés dépend de la force de ces bases, force qui est mesurée par la chaleur de formation de leurs sels, par exemple des chlorhydrates.

La codéine seule agit sur la phtaléine et paraît cependant près de la limite. Il semble donc qu'une base doive former son chlorhydrate avec un dégagement de chaleur supérieur à 29^{Cal}-30^{Cal}, pour qu'elle agisse sur ce réactif.

Le tournesol est bleui par la codéine et en outre par la morphine et la thébaïne; la papavérine est sans action sur lui. La thébaïne, dont le chlorhydrate solide est formé avec un dégagement de chaleur moindre que celui de la papavérine, présente une anomalie due probablement, comme je l'ai déjà indiqué, à une modification subie par son chlorhydrate pendant sa déshydratation. Il semble donc qu'on puisse fixer au voisinage de 27^{Cal} la limite d'action du tournesol.

Au-dessous de cette valeur, les bases n'agissent plus que sur l'hélianthine, et je n'ai pas trouvé la limite inférieure pour l'emploi de ce réactif.

Les limites approximatives que j'indique s'accordent avec un certain nombre d'observations antérieures : ainsi, l'isoquinoléine, qui n'agit que sur l'hélianthine, ne forme son chlorhydrate qu'avec un dégagement du $25^{Cal},67$; il en est de même pour la paratoluidine ($23^{Cal},65$).

L'hexaméthylène-amine, qui au point de vue de l'intensité basique est voisine de la morphine ($28^{Cal},27$), n'agit pas sur la phtaléine; elle bleuit, faiblement il est vrai, le tournesol, et jaunit l'hélianthine.

Si l'on considère, enfin, les bases qui agissent sur la phtaléine et *a fortiori* sur les deux autres réactifs, on voit que leurs chlorhydrates sont formés avec un dégage-

ment de chaleur supérieur à 30^{Cal}. Il en est ainsi pour la première acidité de l'éthylènediamine et de la pipérazine, comme M. Berthelot l'a montré récemment [1].

J'ai, enfin, fait voir qu'il est possible de manifester, au moyen de réactifs colorés convenables (le bleu C4B et l'hélianthine), la coexistence d'une fonction acide et d'une fonction basique dans la même molécule.

TROISIÈME PARTIE.

A côté d'un grand nombre d'alcaloïdes, dont je n'ai étudié que les principaux dans les Chapitres qui précèdent, l'opium renferme d'autres substances dignes d'intérêt, comme la méconine et l'acide méconique. C'est à l'étude de ces deux corps et de quelques-uns de leurs dérivés que sera consacrée la troisième Partie de mon travail.

CHAPITRE VIII.

MÉCONINE, ACIDE OPIANIQUE, ACIDE HÉMIPINIQUE.

La méconine et ses dérivés, l'acide opianique et l'acide hémipinique, constituent des produits de dédoublement de la narcotine; l'acide hémipinique se forme encore dans l'oxydation d'autres alcaloïdes soit de l'opium, comme la narcéine, soit d'origine différente, comme l'hydrastine et la berbérine. Le noyau commun à la méconine et à ses dérivés paraît ainsi se retrouver dans la molécule d'un certain nombre d'alcaloïdes. La méconine et ses dérivés semblent donc appelés à jouer un rôle capital dans les synthèses de ces bases, et cela justifie l'intérêt particulier qui s'attache à l'étude thermique de ces corps.

---

(1) *Comptes rendus de l'Acad. des Sciences*, t. CXXIX, p. 697; 1899.

Méconine : $C^{10}H^{10}O^{4}$. — Le produit commercial, qui était impur, a été dissous dans la potasse; la solution filtrée, additionnée de HCl, a laissé déposer peu à peu des cristaux de méconine, qui ont été soumis à une dernière cristallisation dans l'eau bouillante. On obtient ainsi de fines aiguilles fusibles à 102°, et qui ont donné l'analyse suivante : trouvé : C = 61,74; H = 5,32; calculé : C = 61,85; H = 5,15.

La combustion dans la bombe a dégagé pour 1^{gr}

$$5857^{cal},3;\ 5859^{cal},3;\ 5854^{cal},4;\ \text{en moyenne : } 5857^{cal},0$$

d'où, pour 1 molécule = 194^{gr} :

	Cal
Chaleur de combustion à volume constant..........	1136,2
» » à pression constante.........	1136,5
Chaleur de formation à partir des éléments.........	+ 151,6

La méconine est considérée comme une lactone dérivant d'un acide-alcool très instable, l'acide méconinique, et on lui attribue la formule

$$(CH^3O)^2C^6H^2\left\langle\begin{matrix}CH^2\\CO\end{matrix}\right\rangle O,$$

ce serait donc un diméthoxyphtalide. Si l'on compare la méconine au phtalide, on trouve pour différence des chaleurs de combustion $251^{Cal},8$ ou $125^{Cal},9 \times 2$. Ce nombre est tout à fait comparable à l'accroissement de la chaleur de combustion dû à la substitution d'un méthoxyle dans divers composés aromatiques : ainsi, entre l'anisol et le benzène, la différence est de $128^{Cal},5$; entre l'éther crésylméthylique et le toluène, $123^{Cal},5$; entre l'éther diméthylique de la résorcine et le benzène, $123^{Cal},0 \times 2$, etc. La mesure des chaleurs de combustion caractérise donc bien la méconine comme un diméthoxyphtalide.

Acide opianique : $C^{10}H^{10}O^{5}$. — C'est l'acide-aldéhyde provenant de l'oxydation de la méconine; il constitue un des produits de dédoublement de la narcotine. L'échan-

tillon que j'ai utilisé formait des aiguilles extrêmement fines fondant à 145° et qui ont donné à l'analyse les nombres suivants : trouvé : C = 57,07; H = 4,98; calculé : C = 57,14; H = 4,76.

La combustion dans la bombe a dégagé pour 1^{gr}

$5200^{cal},5$; $5195^{cal},4$; $5180^{cal},7$; en moyenne : $5192^{cal},2$

d'où, pour 1 molécule = 210^{gr} :

Chaleur de combustion à volume constant et à pression constante	$1090^{Cal},4$
Chaleur de formation par les éléments	$+ 197^{Cal},7$

J'en déduis la chaleur de formation de l'acide opianique à partir de la méconine :

$$C^{10}H^{10}O^{4} + O = C^{10}H^{10}O^{5} \ldots\ldots \quad + 46^{Cal},1.$$

C'est là un résultat sur lequel j'aurai à revenir.

Chaleur de dissolution. — Malgré la faible solubilité de l'acide opianique, j'ai cependant pu en déterminer la chaleur de dissolution. J'ai trouvé, à 12°, $-6^{Cal},81$; ce n'est là qu'une valeur approchée, l'extrême dilution (1 molécule dans 100^{lit} environ) qu'il a fallu employer ne permettant pas d'obtenir une grande précision.

Chaleur de neutralisation. — L'acide opianique solide a été dissous dans une solution étendue de potasse (1 molécule dans 10^{lit}), ce qui, vers 12°, a dégagé $+ 8^{Cal},72$.

L'addition d'une seconde molécule de potasse a encore dégagé $+ 0^{Cal},40$.

J'en déduis la chaleur de neutralisation de l'acide dissous par la potasse dissoute $+ 15^{Cal},53$. C'est là une valeur considérable; elle est, en effet, peu éloignée de la chaleur de neutralisation de l'acide sulfurique $+ 15^{Cal},7$; elle dépasse notablement celle de tous les acides organiques étudiés jusqu'ici et de la plupart des acides minéraux, tels que les acides chlorhydrique, azotique, etc.

Il faudrait bien se garder d'en conclure que l'acide opianique doit déplacer ces derniers acides, car les cha-

leurs de neutralisation ne suffisent pas pour caractériser la force d'un acide. J'ai, au contraire, montré que l'acide chlorhydrique déplace complètement l'acide opianique. L'action de HCl dissous, sur une solution d'opianate de potassium assez étendue pour que tout l'acide pût rester dissous, a donné lieu à une absorption de $-1^{Cal},60$. Inversement, l'addition d'acide opianique dissous, à une solution de chlorure de potassium, n'a produit aucun effet thermique appréciable. Le déplacement est donc total; le phénomène thermique observé est, en effet, $-1^{Cal},60$; le calcul, d'après les chaleurs de neutralisation à 12°, conduit à $-1^{Cal},53$. La concordance est aussi bonne qu'on peut le souhaiter, étant donnée la grande dilution des solutions employées.

Si, au contraire, on compare l'acide opianique à l'acide acétique, on trouve que c'est ce dernier qui est déplacé, mais incomplètement. L'action de l'acide opianique dissous sur une solution d'acétate de potassium a dégagé, en effet, $+2^{Cal},0$; l'effet thermique, calculé dans l'hypothèse d'un déplacement total, s'élèverait à $+2^{Cal},20$. A équivalents égaux des deux acides, l'acide opianique s'empare donc de la presque totalité de la base; il y a cependant partage, et, en présence d'un grand excès d'acide acétique, la plus grande partie de l'acide opianique peut être mise en liberté. Si l'on opère avec des liqueurs concentrées, la faible solubilité de l'acide opianique ne lui permet pas d'atteindre la concentration qui correspondrait à l'équilibre du système et l'acide opianique est précipité presque complètement.

Opianate de potassium. — On a décrit plusieurs hydrates de ce sel; en laissant s'évaporer à la température ordinaire une solution aqueuse de ce sel, j'ai obtenu des cristaux de formule $C^{10}H^9O^5K, 2\frac{1}{2}H^2O$. Ils m'ont fourni l'analyse suivante : trouvé : eau de cristallisation (à 100°) = 15,50; K dans le sel anhydre = 15,78; calculé : 15,36; 15,76.

La dissolution du sel hydraté dans l'eau (1 molécule dans 10^{lit} environ), vers 10°, a absorbé $-4^{Cal},88$.

Les expériences de dissolution faites avec le sel déshydraté à froid dans le vide sec ont donné des résultats très concordants, il y a alors dégagement de $+ 4^{\text{Cal}},30$.

Je déduis de là d'abord la chaleur d'hydratation du sel,

$$C^{10}H^{9}O^{5}K + 2\tfrac{1}{2}H^{2}O \text{ liq} \ldots\ldots\ldots\ldots \quad + 9^{\text{Cal}},18$$
$$C^{10}H^{9}O^{5}K + 2\tfrac{1}{2}H^{2}O \text{ sol} \ldots\ldots\ldots\ldots \quad + 5^{\text{Cal}},28$$

puis, la chaleur de formation du sel solide,

$$C^{10}H^{10}O^{5} \text{ sol.} + KOH \text{ sol.} = C^{10}H^{9}O^{5} \text{sol.} + H^{2}O \text{ sol.} \quad + 18^{\text{Cal}},44$$

C'est là une valeur remarquablement faible, notablement inférieure à la chaleur de formation du benzoate et de l'acétate de potassium. Ce résultat est imprévu, étant donné, d'une part, que l'acide opianique déplace presque totalement l'acide acétique, et, d'autre part, que les mesures de conductibilité électrique ([1]) placent l'acide opianique au rang des acides forts. La coexistence d'une fonction aldéhydique dans la molécule semblerait d'ailleurs devoir accroître l'intensité de la fonction acide.

L'anomalie présentée par la chaleur de formation de l'opianate de potassium me semble provenir d'une modification subie par ce sel pendant la déshydratation. La chaleur de dissolution s'est montrée, en effet, très variable, suivant le mode de déshydratation employé.

Si le sel déshydraté à froid, dans le vide, a donné pour sa dissolution des valeurs très concordantes $+ 4^{\text{Cal}},30$, le sel déshydraté par l'action de la chaleur a donné, au contraire, des résultats très différents : j'ai obtenu, en effet, des nombres plus faibles que les précédents, et paraissant s'abaisser d'autant plus que l'action de la chaleur a été plus prolongée; ainsi, dans une expérience, la chaleur de dissolution n'a atteint que $+ 1^{\text{Cal}},20$. Cette diminution dans la chaleur de dissolution entraîne une diminution pour la chaleur d'hydratation du sel et, inversement, un

([1]) OSTWALD, *Physikalische Chemie*, t. III, p. 268.

accroissement pour sa chaleur de formation dans l'état anhydre.

Ces variations ne permettent pas de tirer, de la chaleur de formation de ce sel, quelque conclusion relative à la force de l'acide opianique. Les modifications subies par l'opianate de potassium mettent en jeu des quantités de chaleur notables qui viennent s'ajouter au phénomène thermique principal, mais dont la part ne saurait être exactement évaluée.

Opianates de méthyle. — On connaît deux éthers méthyliques isomères de l'acide opianique, auxquels on attribue les formules de constitution suivantes :

I.

CHO

— CO^2CH^3

— OCH^3

OCH^3

II.

CH — OCH^3

O

— CO

— OCH^3

OCH^3

Le premier se présente en tables hexagonales fondant à 82°-84°, et s'obtient par l'action de l'iodure de méthyle sur l'opianate d'argent. Le second constitue de longues aiguilles fusibles à 103°-104° et se prépare par l'ébullition d'une solution d'acide opianique dans l'alcool méthylique.

Il m'a semblé qu'il y aurait quelque intérêt à étudier, au point de vue thermique, ce cas d'isomérie. Ces deux corps ont donné les analyses suivantes :

	Trouvé.		
	1er éther.	2me éther.	Calculé.
C...........	58,80	58,71	58,93
H...........	5,58	5,53	5,35

Brûlés dans la bombe, ces deux isomères ont donné les chaleurs de combustion suivantes, rapportées à 1^{gr} :

1ᵉʳ éther...	$5624^{cal},2$; $5631^{cal},8$;	moyenne... $5628^{cal},0$
2ᵉ éther...	$5626^{cal},2$; $5645^{cal},2$; $5631^{cal},9$	moyenne... $5634^{cal},0$

d'où, pour 1 molécule = 224^{gr} :

	1ᵉʳ éther.	2ᵉ éther.
	Cal	Cal
Chaleur de combustion à volume constant...	1260,7	1262,1
» à pression constante.	1261,0	1262,4
Chaleur de formation par les éléments......	+190,4	+189,0

Les deux éthers, malgré leur différence de constitution, ont donc sensiblement la même chaleur de formation. Les différences entre leurs chaleurs de combustion et celle de l'acide opianique sont $170^{Cal},6$ et $172^{Cal},0$, valeurs tout à fait comparables à celles qui caractérisent les éthers méthyliques déjà étudiés.

Acide hémipinique : $C^{10}H^{10}O^{6}$. — C'est l'acide bibasique provenant de l'oxydation de l'acide opianique. Je l'ai préparé par la méthode de Wöhler ([1]), en oxydant l'acide opianique par le bioxyde de plomb et l'acide sulfurique. La dissolution filtrée à chaud laisse d'abord déposer l'acide opianique non oxydé; on précipite ensuite l'acide hémipinique formé, à l'état de sel de plomb. Celui-ci est lavé, puis décomposé par l'hydrogène sulfuré. La solution filtrée, évaporée à froid, donne des cristaux prismatiques d'acide hémipinique, qui renferment $2H^2O$. Ces cristaux s'effleurissent à l'air. Après déshydratation dans le vide sec, j'ai observé comme point de fusion 174°-175°, et obtenu l'analyse suivante : trouvé : C = 52,96, H = 4,71; calculé : C = 53,03, H = 4,42.

La combustion du corps anhydre a dégagé pour 1^{gr} :

$4554^{cal},6$; $5424^{cal},1$; $5426^{cal},1$; moyenne : $5434^{cal},9$.

([1]) WÖHLER, *Annales de Liebig*, t. L, p. 17.

D'où, pour 1 molécule = 226^{gr},

	Cal
Chaleur de combustion à volume constant.. ..	1024,9
» à pression constante...	1024,6
Chaleur de formation par les éléments........	+ 263,5

Si nous comparons tout d'abord l'acide hémipinique à l'acide phtalique, nous trouvons que la différence des chaleurs de combustion est $253^{Cal},0$ ou $126^{Cal},5 \times 2$. Cette valeur doit être rapprochée de celles qui ont été indiquées plus haut pour divers dérivés méthoxylés. Elle s'accorde bien avec ce fait que l'acide hémipinique est un acide diméthoxyphtalique.

La presque identité qui existe, au point de vue thermique, entre les isomères de position de la série aromatique, ne permet pas d'employer des considérations thermochimiques, pour rechercher auquel des trois acides phtaliques se rattache l'acide hémipinique.

Certaines propriétés chimiques (formation d'anhydride, d'imide, etc.) l'ont fait rattacher à l'acide orthophtalique. Cela est complètement confirmé par la formation de phtaléines au moyen de l'acide hémipinique et des phénols, formation qui, à ma connaissance, n'a pas encore été signalée. En chauffant, en particulier, l'acide hémipinique avec le phénol ordinaire, en présence d'acide sulfurique, j'ai observé la formation d'une substance qui se dissout dans les alcalis en donnant une coloration rose intense, analogue à celle que présente dans les mêmes conditions la phtaléine du phénol. Si dans cette expérience l'on remplace le phénol ordinaire par la résorcine, la substance obtenue possède, en solution alcaline, une coloration jaune avec une belle fluorescence verte.

Ces observations viennent s'ajouter aux faits déjà connus pour prouver que, dans l'acide hémipinique, les deux carboxyles sont en ortho.

Comparons maintenant l'acide hémipinique à l'acide

opianique. Nous avons pour l'oxydation de ce dernier

$$C^{10}H^{10}O^5 + O = C^{10}H^{10}O^6 \dots \quad +65^{Cal},8$$

Cette valeur correspond bien à la transformation d'un aldéhyde en acide, et l'on peut la rapprocher des suivantes :

			Ca
Aldéhyde benzoïque	changé en acide	benzoïque.......	+66,5
» salicylique	»	salicylique......	+68,3
Furfurol	»	pyromucique....	+66,0

Si l'on compare l'acide hémipinique à la méconine, on trouve la relation thermique

$$C^{10}H^{10}O^4 + O^2 = C^{10}H^{10}O^6 \dots \quad +111^{Cal},9$$

La transformation du phtalide en acide phtalique fournit une valeur voisine :

$$C^8H^6O^2 + O^2 = C^8H^6O^4 \dots\dots \quad +113^{Cal},1$$

De même, pour la lactone campholénique droite changée en acide camphorique droit (¹)

$$C^{10}H^{16}O^2 + O^2 = C^{10}H^{16}O^4 \dots \quad +110^{Cal},4$$

Ces valeurs permettent, dans une certaine mesure, de se rendre compte du phénomène thermique qui accompagne la formation des lactones à partir des acides-alcools correspondants.

Dans le cas du phtalide, M. Stohmann (²) a trouvé, par la mesure des chaleurs de combustion, que la déshydratation qui donne naissance au phtalide dégage : $+3^{Cal},1$.

Il est très problablé que la formation des autres lactones citées plus haut donne lieu à des phénomènes thermiques du même ordre.

En effet, si l'on envisage la réaction

$$\text{Alcool} + O^2 = \text{acide} + H^2O$$

(¹) Berthelot et Rivals, *Annales de Chimie et de Physique*, 6ᵉ série, t. VII, p. 47.

(²) Stohmann, *Journal für praktische Chemie*, t. L, p. 400; 1894.

on voit qu'elle dégage, dans les principaux cas étudiés, les quantités de chaleur indiquées dans le Tableau qui suit :

				Cal
Alcool éthylique	changé en acide	acétique	......	116,3
» isobutyrique	»	isobutyrique...		118,7
» benzylique	»	benzoïque.....		120,7
» furfurique	»	pyromucique..		119,0
Glycol	»	glycolique.....		117,0
Glycérine	»	tartronique...		119,1 × 2
Saligénine	»	salicylique		117,7
etc.		etc.		

On remarquera que ce Tableau renferme des alcools à fonction complexe, et que, malgré la diversité des constitutions des corps qui y figurent, la transformation d'une fonction alcoolique en fonction acide dégage une quantité de chaleur presque constante : 116^{Cal}-120^{Cal}.

L'oxydation des lactones citées plus haut ne dégage que 110^{Cal}-113^{Cal}. On peut en conclure, avec quelque probabilité, que ces lactones sont formées à partir des acides-alcools correspondants, avec un dégagement de chaleur du reste assez faible.

Le signe du phénomène thermique rend compte de l'extrême instabilité de ces acides-alcools, et de la facilité avec laquelle ils se déshydratent.

Ces conclusions trouvent, dans le cas de la méconine, une confirmation dans la valeur trouvée pour la transformation en acide opianique. J'ai trouvé en effet un peu plus haut

$$C^{10}H^{10}O^4 + O + C^{10}H^{10}O^5 \ldots\ldots \quad +46^{Cal},1$$

tandis que la réaction

$$\text{Alcool} + O = \text{Aldéhyde} + H^2O$$

dégage

Cal		
56,2	pour l'alcool éthylique	
53,6	»	benzylique
53,0	»	furfurique
56,5 × 2	pour le glycol changé en glyoxal, etc.	

Toutes ces valeurs sont supérieures à $46^{Cal},1$. Cela rend extrêmement probable le fait que la déshydratation de l'acide méconique est exothermique.

C'est ici le lieu de remarquer la différence très nette qui existe, au point de vue thermique, entre la formation des anhydrides des acides-alcools et celle des anhydrides des acides bibasiques. Ces derniers sont en effet formés avec une absorption de chaleur voisine de -10^{Cal}. Ainsi, l'on a pour le phtalide et l'anhydride phtalique

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CH^2OH\\COOH\end{matrix}\right. = C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CH^2\\CO\end{matrix}\right\rangle O + H^2O\ldots\ldots\quad +3^{Cal},1$$

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}\right. = C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle O + H^2O\ldots\ldots\quad -11^{Cal},4$$

soit une différence de $14^{Cal},5$ entre les deux déshydratations. Cette différence est due à la diversité des groupements fonctionnels entre lesquels s'effectue l'élimination d'eau.

CHAPITRE IX.

ACIDE MÉCONIQUE.

L'étude thermique de l'acide méconique a été commencée par M. Berthelot [1], qui a déterminé la chaleur de dissolution de l'acide hydraté, et les chaleurs de neutralisation de l'acide dissous par des quantités croissantes de soude. Ces dernières expériences ont montré que l'acide méconique est bibasique et possède en outre une fonction phénolique. J'ai cru devoir compléter cette étude en déterminant la chaleur d'hydratation et la chaleur de formation de l'acide méconique.

L'acide méconique se présente en cristaux tabulaires qui ont pour formule $C^7H^4O^7, 3H^2O$. Le produit employé m'a donné l'analyse suivante : trouvé : eau de cristallisation (perte à 120°) = 21,18; C (dans le corps

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6e série, t. VII, p. 199.

hydraté) = 32,90; H = 4,04; calculé : 21,24; 33,07; 3,93.

Chaleur d'hydratation. — M. Berthelot a trouvé pour la chaleur de dissolution de l'acide hydraté $-9^{Cal},10$. D'autre part, j'ai trouvé pour l'acide anhydre (1 molécule dans 35^{lit} environ), à $14°$, $-1^{Cal},60$.

Je déduis de là la chaleur d'hydratation

$C^7H^4O^7 + 3H^2O$ liq .... $+7^{Cal},50$
$C^7H^4O^7 + 3H^2O$ sol........... $+2^{Cal},82$

Chaleurs de combustion et de formation. — L'acide méconique déshydraté étant très hygrométrique, j'ai utilisé pour la combustion dans la bombe le corps hydraté. Celui-ci ne brûle bien qu'avec l'addition d'une petite quantité de camphre.

J'ai trouvé pour 1^{gr}

$1943^{cal},0$; $1934^{cal},6$; $1935^{cal},6$; moyenne : $1937^{cal},7$.

D'où pour 1 mol. = 254^{gr} :

Chaleur de combustion à volume constant......	$492^{Cal},2$
» à pression constante....	$490^{Cal},8$

De cette valeur, on déduit la chaleur de formation de l'acide méconique hydraté

$C^7 + H^4 + O^7 + 3H^2O$ liq. $= C^7H^4O^7, 3H^2O$.... $+307^{Cal},4$

et en tenant compte de la chaleur d'hydratation, on a, pour le corps anhydre,

$C^7 + H^4 + O^7 = C^7H^4O^7$...... $+299^{Cal},9$

Ce n'est là qu'un premier jalon pour l'étude thermique des corps de la série de l'acide méconique. Ces composés si intéressants mériteraient une étude d'ensemble systématique.

RÉSUMÉ.

I. J'ai déterminé les chaleurs de combustion et de formation des six alcaloïdes principaux de l'opium. Ces mesures confirment les relations admises entre certains de ces corps :

1° La codéine est l'éther méthylique de la morphine.

2° La relation admise entre la thébaïne et la morphine s'accorde avec les résultats de mes expériences.

3° Les bases étudiées dans la seconde Partie ont des constitutions trop différentes pour que les mesures des chaleurs de formation puissent, dès aujourd'hui, être utilisées dans la discussion des constitutions de ces corps. Il faudra auparavant étudier, au point de vue thermique, les produits de dédoublement de ces bases.

II. 1° La mesure des chaleurs de neutralisation de la morphine par différents acides a montré que, vis-à-vis de la morphine, les différents acides se rangent dans le même ordre que lorsqu'il s'agit des alcalis minéraux.

2° Pour tous les alcaloïdes étudiés, j'ai déterminé la chaleur de formation du chlorhydrate dissous et solide. Cela m'a permis de les comparer au point de vue de l'intensité de la fonction basique. A part une anomalie présentée par la thébaïne (anomalie dont j'ai proposé une explication) les alcaloïdes du groupe de la morphine, et que l'on rattache au phénanthrène, constituent des bases relativement fortes. Les alcaloïdes étudiés dans la seconde Partie, et qu'on peut rattacher à l'isoquinoléine, constituent au contraire des bases faibles.

III. 1° L'action de la potasse sur les alcaloïdes a montré l'existence d'une fonction phénolique dans la morphine, et d'une fonction acide dans la narcéine. Ces fonctions sont d'ailleurs faibles.

2° Leur existence est corrélative d'une diminution de l'intensité de la fonction basique.

3° Ces expériences montrent que, dans la codéine, c'est l'hydroxyle phénolique de la morphine qui est éthérifié.

IV. 1° L'étude thermique de la précipitation des alcaloïdes de leurs chlorhydrates, au moyen de l'ammoniaque, montre que ces corps, au moment de leur précipitation, ont des propriétés différentes de celles qu'ils présentent à l'état cristallisé. Ils se transforment d'ailleurs plus ou moins vite, pour arriver à ce dernier état.

2° Cette transformation correspond à une variation d'énergie notable, qui se manifeste par un dégagement de chaleur.

V. J'ai étudié l'action des alcaloïdes sur les réactifs colorés.

1° J'ai montré que ces réactifs ne donnent des résultats corrects qu'en présence de l'eau. L'emploi d'un autre solvant, en particulier de l'alcool, peut produire des perturbations profondes dans leurs indications. J'ai proposé une explication de ces phénomènes, basée sur les théories modernes relatives aux solutions.

2° L'action des bases sur les réactifs colorés dépend de la force de ces bases, force qui est mesurée par la chaleur de formation de leurs sels, par exemple, des chlorhydrates.

3° La phtaléine n'est sensible qu'à l'action des bases dont le chlorhydrate est formé par un dégagement de chaleur supérieur à 29^{Cal}-30^{Cal}.

Le tournesol décèle les fonctions basiques, lorsque la chaleur de formation du chlorhydrate atteint environ 27^{Cal}.

L'hélianthine jaunit même par l'action des bases beaucoup plus faibles.

Ces limites d'action des trois réactifs sont d'accord non seulement avec mes observations, mais encore avec les observations antérieures.

4° Il est possible de montrer, au moyen de l'hélianthine et du bleu C4B, la coexistence d'une fonction basique et d'une fonction acide dans la narcéine.

VI. J'ai étudié la méconine, l'acide opianique et l'acide hémipinique.

1° La mesure des chaleurs de combustion établit un parallélisme complet entre le phtalide et l'acide phtalique d'une part, la méconine et l'acide hémipinique d'autre part, ces deux derniers corps étant les dérivés diméthoxylés des deux premiers.

2° L'acide opianique et l'acide hémipinique présentent entre eux la relation d'aldéhyde à acide.

3° Les deux opianates de méthyle isomères ont des chaleurs de formation presque identiques.

4° L'étude de l'opianate de potassium montre que ce sel subit pendant sa déshydratation une modification variable avec le mode de déshydratation employé. Cette particularité ne permet pas de tirer, de la chaleur de formation de ce sel, quelque indication relative à la force de l'acide opianique.

5° La discussion des résultats fournis par la méconine et le phtalide montre que ces lactones paraissent formées, à partir des acides-alcools correspondants, avec un faible dégagement de chaleur. Ce résultat rend compte de l'instabilité de ces acides-alcools et de leur facile déshydratation.

VII. J'ai déterminé la chaleur de formation et d'hydratation de l'acide méconique.

VIII. Au cours de ces recherches, j'ai eu à examiner quelques points purement chimiques :

1° J'ai montré que, contrairement aux indications de M. Decharme, on obtient facilement l'oxalate neutre de morphine par dissolution de la base dans l'acide, et que le sel cristallisé renferme $4H^2O$.

2° J'ai signalé l'existence de deux nouveaux hydrates de narcéine renfermant respectivement 1 et 2 molécules d'eau.

3° J'ai montré que l'acide hémipinique peut, comme l'acide phtalique, donner des phtaléines avec les phénols.

IX. Je résume, dans les Tableaux qui suivent, les données numériques que j'ai déterminées :

I. — CHALEURS DE FORMATION DES CORPS PRIS A L'ÉTAT SOLIDE.

Noms.	Formules.	Chaleurs de formation à partir des éléments.	Chaleurs de combustion à pression constante.
		Cal	Cal
Morphine............	$C^{17}H^{19}AzO^{3}$	+108,2	2150,4
Codéine..............	$C^{18}H^{21}AzO^{3}$	+ 92,2	2329,9
Thébaïne............	$C^{19}H^{21}AzO^{3}$	+ 74,6	2441,8
Papavérine..........	$C^{20}H^{21}AzO^{4}$	+131,9	2478,8
Narcotine............	$C^{22}H^{23}AzO^{7}$	+223,5	2644,8
Narcéine.............	$C^{23}H^{27}AzO^{8}$	+302,2	2798,4
Méconine.............	$C^{10}H^{10}O^{4}$	+151,6	1136,5
Acide opianique......	$C^{10}H^{10}O^{5}$	+197,7	1090,4
Opianate de méthyle..	$C^{11}H^{12}O^{5}$	+190,4	1261,0
ψ-opianate de méthyle.	$C^{11}H^{12}O^{5}$	+189,0	1262,4
Acide hémipinique....	$C^{10}H^{10}O^{6}$	+263,5	1024,6
Acide méconique......	$C^{7}H^{4}O^{7}$	+299,9	498,3

II. — FORMATION SALINE.

A. *Sels des alcaloïdes.*

Base.	Acide.	Base solide anhydre. — Acide dissous, sel dissous.	Base solide anhydre. — Acide gazeux, sel solide anhydre.
		Cal	Cal
Morphine.....	HCl	+ 7,18	+ 27,97
»	$\frac{1}{2}SO^{4}H^{2}$	+ 8,51	»
»	$AzO^{3}H$	+ 7,05	»
»	$\frac{1}{2}C^{2}O^{4}H^{2}$	+ 7,32	»
»	$C^{2}H^{4}O^{2}$	+ 6,36	»
Codéine.......	HCl	+ 9,27	+ 29,74
Thébaïne......	HCl	+ 6,93	+ 24,31
Papavérine....	HCl	+ 4,15	+ 26,48
Narcotine.....	HCl	+ 2,33	+ 21,72
Narcéine......	HCl	+ 1,58	+ 21,52

B. *Sels de potassium.*

Acide.	Acide solide, KOH dissoute, sel dissous.	Tout dissous.	Tout solide.
	Cal	Cal	Cal
Morphine	+ 8,45	»	»
Narcéine..........	+11,5	»	+16,7
Acide opianique...	+ 8,72	+15,53	+18,44 (variable)

III. — Chaleurs de dissolution.

	Corps anhydre.	Corps hydraté.
	Cal	Cal
Codéine	+ 1,55	— 0,68
Acide opianique	— 6,80	»
Acide méconique	— 1,60	— 9,10
Chlorhydrate de morphine	— 3,39	— 9,47
Sulfate de morphine	»	— 9,74
Oxalate de morphine	»	— 9,87

	Corps anhydre.	Corps hydraté.
	Cal	Cal
Chlorhydrate de codéine	— 3,07	— 7,79
» thébaïne	+ 0,02	— 5,21
» papavérine	— 4,93	»
» narcotine	— 1,99	»
» narcéine	— 2,54	— 9,30
Narcéinate de potassium	+ 8,85	»
Opianate de potassium	+ 4,30 (variable)	— 4,88

IV. — Chaleurs d'hydratation.

Substances.	Molécules d'eau.	Chaleur d'hydratation à partir de l'eau solide.	liquide.
		Cal	Cal
Morphine	H^2O	+ 2,10	+ 3,66
Codéine	H^2O	+ 0,67	+ 2,23
Narcéine	H^2O	+ 1,54	+ 3,1
Id.	$2H^2O$	+ 1,54 × 2	+ 3,1 × 2
Id.	$3H^2O$	+ 1,51 × 3	+ 3,07 × 3
Acide méconique	$3H^2O$	+ 2,83	+ 7,50
Chlorhydr. de morphine	$3H^2O$	+ 1,39	+ 6,08
» codéine	$2H^2O$	+ 1,60	+ 4,72
» thébaïne	H^2O	+ 3,67	+ 5,23
» narcéine	$3H^2O$	+ 2,08	+ 6,76
Opianate de K	$2\frac{1}{2}H^2O$	+ 5,28	+ 9,18

acid

RECHERCHES SUR LA FORMATION DE L'ACIDE AZOTIQUE PENDANT LES COMBUSTIONS;

PAR M. BERTHELOT.

GÉNÉRALITÉS.

La formation de petites quantités d'acide azotique, ou plus exactement d'oxydes de l'azote transformables en cet acide, dans la combustion de l'hydrogène et des gaz et matières hydrocarbonées, a été observée par une multitude de chimistes, et tout d'abord par Cavendish, au cours de ses célèbres expériences sur la production de l'eau : mais elle n'a pas été, à ma connaissance, l'objet d'une étude systématique. C'est cette étude que j'ai entreprise, en utilisant mes très nombreuses déterminations des chaleurs de combustion et de formation des composés organiques. Pendant l'exécution de ces déterminations, qui s'élèvent à plus d'un millier, j'ai dû mesurer chaque fois la petite dose d'acide azotique qui est formée, en raison de l'oxydation simultanée de l'azote contenu dans l'oxygène employé.

Le carbone, les composés binaires, ternaires et quaternaires, engendrés par l'association du carbone avec l'hydrogène, le chlore, le soufre, l'oxygène, l'azote lui-même, sous les formes diverses d'amides, de nitriles, de dérivés nitrés, ont été l'objet de mes recherches : je donnerai tout à l'heure un Tableau résumant mes observations. Mais les résultats obtenus par cette voie sont trop complexes pour qu'on puisse en dégager quelques données générales, suffisamment concluantes. J'ai été ainsi conduit à étudier la combustion des éléments eux-mêmes, carbone, soufre, hydrogène, dans des conditions diverses de pression, de température, de proportions relatives du comburant et du combustible; enfin, en opérant tantôt à volume constant,

tantôt à pression constante; tantôt par combustion totale, ou progressive, d'un mélange gazeux rendu homogène dès le début; tantôt, au contraire, en brûlant une matière solide ou liquide, enflammée dans l'oxygène plus ou moins comprimé, ou bien au sein d'un courant gazeux.

En effet, la combustion a eu lieu dans mes expériences de différentes façons. Ainsi, la combustion peut être explosive et propagée à partir du point d'inflammation, d'une façon presque instantanée et uniforme, lorsque deux gaz combustibles, tels que l'hydrogène et l'oxygène, sont mélangés à l'avance, à proportions équivalentes; ou bien mélangés avec un excès de l'un ou l'autre des composants : bien entendu jusqu'à la limite où cet excès devient trop considérable pour que la combustion soit propagée. Cette combustion presque uniforme peut être provoquée : Soit dans une capacité close considérable, à volume constant, condition où la température et la pression atteignent leur maximum;

Ou bien à l'orifice d'un chalumeau métallique, le mélange ayant eu lieu au contact même de l'orifice, et le jet enflammé étant projeté dans une atmosphère à pression constante, laquelle refroidit aussitôt les produits. On peut, d'ailleurs, brûler peu à peu le jet du gaz combustible. dirigé dans une atmosphère d'oxygène à pression constante; ou bien opérer inversement, au moyen d'un jet d'oxygène dirigé dans un gaz combustible.

La combustion d'un corps combustible solide (ou d'un liquide peu volatil) peut avoir lieu également d'une façon subite et rapide, à volume constant, lorsque ce corps est enflammé au centre de la bombe calorimétrique dans l'oxygène comprimé; ou bien elle se développe peu à peu, d'une façon progressive, sous l'influence d'un courant d'oxygène, ou d'air, dirigé sur le combustible solide, préalablement enflammé, et cela tantôt dans un vase entouré d'air, à la température ambiante, tantôt dans un tube

maintenu à une température élevée convenable, par l'application d'une source extérieure de chaleur.

Toutes ces conditions sont capables de jouer un rôle essentiel dans l'oxydation de l'azote et d'en modifier beaucoup le caractère et la grandeur.

J'ai fait varier le rapport de l'azote mélangé à l'oxygène, depuis des proportions relatives d'azote très faibles, jusqu'aux proportions même de l'air atmosphérique, où l'azote domine, et jusqu'aux limites où la combustibilité cesse.

On conçoit par là la grande variété des expériences que j'ai été conduit à faire, pour essayer d'en dégager quelques notions générales de Mécanique chimique.

Quelques mots sur les procédés de dosage.

L'acide azotique a été recueilli, suivant les cas, dans l'eau, ou dans une solution étendue de potasse. Par exemple, on place dans la bombe 10^{cc} ou 20^{cc} d'eau pure, qui absorbent, sous l'influence d'un repos prolongé, l'acide azotique et la vapeur nitreuse. D'autre part, les gaz dégagés, au moment de la détente finale de la bombe sont dirigés dans une solution alcaline. On opère de même pour les gaz résultant de la réaction initiale de l'oxygène libre, ou de l'air, sur le corps combustible.

Dans tous les cas, la totalité de l'acide azotique (et de l'acide azoteux) est transformée finalement en bioxyde d'azote par l'action d'un mélange de sulfate ferreux et d'acide sulfurique, dans un ballon complètement purgé d'air par ébullition. Ce bioxyde d'azote est recueilli sur la cuve à mercure et titré en volume, c'est-à-dire en nature et directement, en l'absorbant par le sulfate ferreux ([1]). Rappelons d'ailleurs que le peroxyde d'azote et l'acide azoteux, en présence de l'oxygène et d'une quantité d'eau notable,

([1]) *Voir* l'appareil que nous employons dans ce Recueil, 6e série, t. VIII, p. 15; 1886, et dans mon Ouvrage : *Chimie agricole et végétale*, t. III, p. 77; 1899, chez Gauthier-Villars et Masson.

se transforment rapidement en acide azotique, à la température ordinaire, et que l'acide azoteux régénère également du bioxyde d'azote. Les dosages précédents indiquent donc la totalité de l'azote oxydé.

J'exposerai d'abord les faits observés; puis je chercherai à en tirer quelques déductions générales, spécialement en ce qui touche l'intervention de l'électricité dans les phénomènes attribués jusqu'ici, d'une manière vague, à la propagation de l'action chimique par entraînement. Je m'attacherai entre autres à l'influence électrochimique, jusqu'ici mal comprise et inaperçue, laquelle résulte de l'inégalité de température des différentes régions où s'opère une réaction chimique déterminée : je chercherai à déterminer le lieu véritable où l'action chimique s'exerce; dans la formation de l'acide azoteux, et plus généralement dans les célèbres expériences dites *du tube chaud et froid*. Les opinions reçues me paraissent réclamer à cet égard une revision complète, au moins quant à l'interprétation des phénomènes. En effet, le rôle incontestable de l'électricité dans toutes ces expériences semble avoir été jusqu'ici complètement méconnu.

PREMIER MÉMOIRE.

FORMATION DE L'ACIDE AZOTIQUE PENDANT LA COMBUSTION DU CARBONE;

PAR M. BERTHELOT.

J'ai exécuté trois séries d'expériences sur ce sujet :

La première série a été opérée, à volume constant, dans la bombe calorimétrique, par une combustion centrale, sous une pression initiale de 25 atmosphères d'oxygène. Ce gaz était employé en excès considérable, saturé de vapeur d'eau, et renfermait huit centièmes d'azote. J'ai

mis en œuvre les diverses variétés de carbone : carbone amorphe, carbone graphite et carbone diamant, en faisant varier les poids relatifs du carbone pour une même dose d'oxygène et d'azote initiaux.

La seconde série a été réalisée également par combustion centrale, avec les mêmes proportions relatives d'oxygène et d'azote, mais à pression constante, je veux dire sous la pression atmosphérique seulement. J'ai mis en œuvre le carbone amorphe.

La troisième série a été accomplie avec le carbone amorphe et l'air atmosphérique, sous pression à peu près constante, dans un courant de ce gaz.

Dans tous les cas, on a déterminé le rapport de poids entre le carbone brûlé et l'acide azotique formé, les doses relatives d'azote et d'oxygène entrées en combinaison, enfin le rendement en acide azotique. On discutera à cette occasion quelques conséquences thermochimiques relatives à l'oxydation même de l'azote, dans les conditions de ces expériences.

PREMIÈRE SÉRIE. — *Pression : 25 atmosphères. Combustion centrale, à volume constant, dans l'oxygène contenant huit centièmes d'azote.*

1° CARBONE AMORPHE, EXEMPT D'HYDROGÈNE (1).

Poids du carbone.	AzO^3H.	Pour 1gr de carbone. AzO^3H.	Az.
gr	gr	gr	gr
0,4342	0,0173	0,040	0,009
0,6529	0,0466	0,071	0,016
0,8113	0,0570	0,070	0,0155
0,841	0,0308	0,037	0,008
0,8758	0,0378	0,043	0,0095
0,9405	0,0422	0,045	0,010
	Moyenne......	0,051	0,011

(1) Purifié par le chlore à la température du rouge vif.

Relation de poids entre le carbone brûlé et l'acide azotique formé. — On voit par ces chiffres que la proportion relative d'acide azotique formé n'est pas rigoureusement proportionnelle au poids du carbone. Il serait d'ailleurs difficile qu'il en fût ainsi, la combustion ne s'effectuant évidemment pas d'une façon uniforme et identique; car elle a lieu sur des fragments de charbon irréguliers et qui s'enflamment tantôt sur un point, tantôt sur un autre. Cependant les écarts ne sont pas extrêmement considérables par rapport à la moyenne, n'atteignant pas du simple au double.

En tout cas, d'une façon générale, la dose d'acide azotique formé est plus forte pour les poids les plus considérables de carbone.

Doses relatives d'azote et d'oxygène entrées en combinaison. — Pour en compléter la signification, il convient de rappeler que 1^{gr} de carbone s'unit en brûlant avec $2^{gr},66$ d'oxygène pour former de l'acide carbonique : d'où il résulte que le poids de l'azote, combiné simultanément avec l'oxygène, s'est élevé seulement à $\frac{1}{250}$ ou 4 millièmes du poids de l'oxygène uni au carbone; le poids même de l'oxygène changé en acide azotique étant égal à $0^{gr},0315$, c'est-à-dire à $\frac{1}{80}$ environ de l'oxygène changé en acide carbonique. Le rapport atomique des produits des deux réactions a été en moyenne :

$$106\ CO^2 : AzO^3H,$$

avec une variation de 25 à 40 centièmes, en moins ou en plus.

Conséquences thermochimiques. — Si ces formules représentaient les produits immédiats de la combustion, toutes deux répondraient à un dégagement de chaleur, soit

$$94^{Cal},3 \times 106 \text{ pour } CO^2, \quad \text{et} \quad +5^{Cal},3 \text{ pour } AzO^3H \text{ gazeux.}$$

Mais il n'est guère douteux que la formation de l'acide azotique, AzO^3H, est précédée par celle du peroxyde

d'azote, AzO^2. En effet, la bombe, ouverte immédiatement après la combustion, renferme des vapeurs rouges parfaitement visibles, vapeurs qui sont absorbées ensuite par l'eau, mise au fond du vase dans les combustions calorimétriques, pour peu que l'on retarde l'ouverture du vase; ce qu'il importe d'ailleurs de faire, si l'on veut avoir des dosages exacts.

Or la formation du peroxyde d'azote est endothermique, répondant vers 200° à $-7^{Cal},9$ (1). En supposant le produit initial constitué par du bioxyde d'azote, AzO, il y aurait même absorption de $-21^{Cal},6$ lors de sa formation.

En tout cas, la formation des oxydes de l'azote dans les combustions doit être envisagée comme endothermique en soi, c'est-à-dire accomplie au moyen d'une énergie étrangère. La chaleur de combustion considérable du carbone, de l'hydrogène ou du soufre suffit parfaitement pour rendre compte de l'origine d'une semblable énergie. Mais elle intervient par des voies intermédiaires, chimiques et physiques, jusqu'ici obscures, et sur lesquelles je reviendrai.

Rendement. — Le rendement, c'est-à-dire la proportion entre l'azote intervenant et l'azote entré en combinaison, ne doit évidemment pas être établi d'après le poids total de l'azote contenu dans les vases, mais d'après le rapport entre l'oxygène consommé et l'azote auquel il était originairement mélangé. Ce rapport étant en fait de 8 centièmes en volume, c'est-à-dire 7 centièmes en poids, et le poids de l'oxygène consommé par gramme de carbone étant de $2^{gr},66$, il en résulte que cet oxygène est mêlé avec $0^{gr},38$ d'azote, dont $0^{gr},011$ sont entrés en combinaison : soit $\frac{1}{35}$ ou 3 centièmes de l'azote initial, ce qui ferait 13 centièmes d'acide azotique, AzO^3H. Tel est le rendement observé sous une pression de 25 atmosphères et dans les conditions de l'expérience.

(1) *Thermochimie : Données et lois numériques*, t. II, p. 106.

2° Carbone graphite (provenant de la fonte de fer et purifié).

La combustion dans la bombe a exigé l'intervention de pastilles auxiliaires de naphtaline, variant entre $\frac{1}{6}$ et $\frac{1}{4}$ du poids du graphite. En tenant compte de la formation de l'acide azotique, qui répondrait à ce poids auxiliaire, employé sans carbone pur dans mes essais, il resterait pour l'oxydation de 1^{gr} de graphite des doses d'acide azotique voisines, en moyenne, de $0^{gr},010$; c'est-à-dire représentant seulement le cinquième de la dose formée sous l'influence du même poids de carbone amorphe.

3° Carbone diamant.

Ce corps a été brûlé dans les mêmes conditions que le graphite. Il a fourni (déduction faite de l'acide azotique attribuable à la naphtaline auxiliaire dont le poids était égal au neuvième de celui du carbone) pour 1^{gr} de diamant : $0^{gr},015$ d'acide azotique. Avec le diamant bort : $0^{gr},017$ d'acide azotique. Cela fait un tiers du poids relatif fourni par la combustion du même poids de carbone amorphe.

Ces écarts sont attribuables à la difficulté plus grande de la combustion du diamant et du graphite, la température nécessaire pour en réaliser l'inflammation continue étant notablement plus élevée pour le graphite et le diamant que pour le carbone amorphe.

J'ai dû me demander s'il y avait formation d'ammoniaque dans la combustion du carbone, c'est-à-dire combinaison simultanée de l'azote avec l'oxygène et les éléments de l'eau (existants dans l'atmosphère comburante). A cette fin, les produits de trois opérations successives, exécutées chacune sur un poids de charbon amorphe voisin de 1^{gr}, en tout $2^{gr},6$, à une pression de 25 atmosphères comme ci-dessus, ont été réunis. Ils ont fourni :

$0^{gr},00145$ d'ammoniaque,

soit pour 1^{gr} de carbone : $0^{gr},00046$ d'azote uni à l'hydrogène.

Ce poids représentait $\frac{1}{24}$ ou 4 centièmes du poids de l'azote uni à l'oxygène simultanément.

La formation de l'ammoniaque dans ces conditions est donc réelle, mais secondaire. Elle peut être attribuée à la formation d'une dose correspondante d'azotite d'ammoniaque, conformément à la réaction qui forme ce composé par la combinaison directe de l'eau et de l'azote, soumis à l'action de l'effluve électrique : je reviendrai sur ce point.

DEUXIÈME SÉRIE. — *Combustion centrale dans une atmosphère d'oxygène, renfermant huit centièmes d'azote, sous la pression atmosphérique, c'est-à-dire à pression constante.*

CARBONE AMORPHE. — On a opéré avec du charbon de bois, lequel peut être assimilé suffisamment à du carbone amorphe, pour les essais actuels. Ce charbon était porté au rouge préalablement au moyen d'une flamme et projeté ensuite dans une petite capsule, suspendue au sein d'un flacon de 4^{lit}, rempli d'oxygène. Le charbon s'éteint parfois : on pèse alors ce qui reste.

Poids du charbon brûlé.	AzO^3H.	Pour 1gr de charbon brûlé. AzO^3H.	Az.
gr	gr	gr	gr
0,41	0,00034	0,00082	0,00018
0,55 (1)	0,000084	»	»
0,48	0,00051	0,00092	0,00020
	Moyenne......	0,00087	0,00019

Relations de poids entre le carbone brûlé et l'azote fixé. — La proportion de l'acide azotique formé, et par conséquent celle de l'azote entré en combinaison dans ces essais, ont été beaucoup plus faibles que dans la première série : car elles se sont élevées seulement à 1,7 centième,

(1) Le charbon a mal brûlé.

c'est-à-dire au soixantième des quantités observées dans la bombe, sous une pression vingt-cinq fois aussi grande, mais dans des conditions d'échauffement par incandescence centrale beaucoup plus rapides.

Relation entre l'azote et l'oxygène entrés en combinaison. — Sous la pression atmosphérique, elle répond seulement pour l'azote à

$$\frac{0,00019}{2,66000} = \frac{1}{14000}$$

ou 70 millionièmes du poids de l'oxygène uni au carbone, le poids de l'oxygène uni à l'azote étant $\frac{1}{5000}$ environ du poids de l'oxygène uni au carbone; ce qui fournit le rapport suivant entre les deux réactions :

$$4000\,CO^2 : AzO^3H.$$

Le *rendement* est exprimé par le rapport $\frac{0,1862}{0,00019}$, soit un millième sensiblement du poids de l'azote initial; ce qui ferait un peu plus d'un deux-centième d'acide azotique, AzO^3H.

On voit combien ces chiffres sont inférieurs à ceux obtenus sous une pression de 25 atmosphères à volume constant. Or, les quantités de chaleur dégagées sous ces différentes pressions sont peu différentes. Mais la température est plus élevée sous pression : à la fois, parce qu'on opère à volume constant et parce que l'accroissement de pression diminue la dissociation de l'acide carbonique. Toutefois, l'écart de température attribuable à cette double cause ne semble pas assez considérable pour justifier l'écart énorme observé dans la formation des composés oxygénés de l'azote.

Observons d'ailleurs que cet ordre de raisonnements exigerait une identité des autres conditions, laquelle n'a pas lieu en réalité. En effet, le calcul de la température de combustion suppose la combinaison simultanée de la tota-

lité des éléments mis en présence dans une étendue donnée, hypothèse évidemment inacceptable pour les expériences précédentes. Cette combinaison totale a peut-être lieu au point même où le carbone et l'oxygène sont mis d'abord en contact; mais l'oxygène se trouvant presque aussitôt, sinon même tout d'abord, en excès, il abaisse par là même la température de l'ensemble.

TROISIÈME SÉRIE. — *Combustion dans l'air, sous la pression normale maintenue constante.*

CARBONE AMORPHE. — On a opéré avec du charbon de bois, en petits morceaux. Mais l'expérience se fait mal lorsqu'on opère dans des conditions de combustion centrale. Pour obtenir des résultats réguliers, on a dû la réaliser en plaçant le charbon sur une nacelle de porcelaine, disposée dans un long tube de verre, chauffé extérieurement par une flamme de gaz et traversé par un courant d'air convenablement réglé à la pression atmosphérique.

Ces conditions sont notablement différentes de celles des deux premières séries.

Voici les résultats :

Poids du charbon brûlé.	AzO^3H.	Pour 1gr de charbon brûlé. AzO^3H.	Az.
gr	gr	gr	gr
0,62	0,000053	0,000086	0,000019
0,74	0,000107	0,000107	0,000024
	Moyenne	0,000096	0,000021

Relations de poids entre le carbone brûlé et l'azote fixé. — Ici la proportion de l'acide azotique formé et celle de l'azote entré en combinaison ont encore baissé, car elles sont égales aux 2 millièmes (0,002) de celles observées dans la bombe, avec l'oxygène à 25 atmosphères; ou bien encore au neuvième des proportions observées dans l'oxygène, sous la pression atmosphérique, de même que plus haut.

Relation entre l'azote et l'oxygène entrés en combinaison. — En opérant avec l'air, ce rapport répond, pour l'azote, à $\frac{0,000021}{2,600000} = \frac{1}{130000}$ ou 8 millionièmes du poids de l'oxygène uni au carbone.

Le poids de l'oxygène uni à l'azote est $\frac{1}{45000}$ environ du poids de l'oxygène uni au carbone; ce qui fournit le rapport suivant entre les deux réactions :

$$36000\,CO^2 : AzO^3H.$$

Le *rendement* est $\frac{1}{500000}$ sensiblement du poids de l'azote initial.

Quant à la chaleur totale dégagée, elle est sensiblement la même qu'avec l'oxygène pur, sous la même pression constante; mais la température réalisée est beaucoup plus basse, à cause de la nécessité d'échauffer une masse inerte d'azote, s'élevant avec l'air presque au quadruple de l'oxygène consommé.

Cependant les quantités d'acide azotique formées dans l'air par la combustion, quelque faibles qu'elles soient, ne sauraient être regardées comme négligeables pour l'agriculture des peuples civilisés; car elles sont transmises à la terre arable par la pluie et les rosées.

Je vais essayer d'en donner quelque idée. Par exemple, admettons que dans le département de la Seine il se brûle, chaque année, 4 millions de tonnes de combustibles divers, houilles, pétroles, etc.; chiffre approximatif donné par les statistiques. Assimilons cette combustion à celle du charbon : il en résulterait une production annuelle d'environ 367000^{kg} d'acide azotique, soit 1000^{kg} par jour. Cela ferait, par chaque hectare de ce département et par an, 8^{kg} environ d'acide azotique, provenant des industries humaines. Tel est l'ordre de grandeur de l'influence exercée par les combustions d'une grande ville.

Des évaluations analogues, quoique plus vagues, étendues à la France entière, donneraient, pour les seuls com-

bustibles sus-indiqués, $0^{gr},1$ d'acide azotique par hectare. Mais ce chiffre est beaucoup trop faible, en raison de la combustion du bois, des herbes et broussailles, de la tourbe, etc., lesquels le porteraient à plusieurs décigrammes par hectare, d'après les évaluations les plus probables. Sans insister plus qu'il ne convient sur ces chiffres, il a paru utile de les signaler, pour montrer l'intérêt que présente en agriculture la formation de l'acide azotique pendant les combustions industrielles et domestiques.

Quoi qu'il en soit, le rôle de la pression dans la formation de l'acide azotique pendant les combustions ressort avec pleine évidence des trois séries d'expériences que je viens d'exposer. Le rôle de l'électricité sera discuté plus loin.

ANNEXE AU PREMIER MÉMOIRE.

Formation de l'acide azotique dans la combustion des composés organiques. — J'extrais de mes nombreuses déterminations relatives à la chaleur de combustion des composés organiques, les exemples suivants. Il s'agit de combustions centrales, opérées dans la bombe calorimétrique, avec l'oxygène comprimé à 25 atmosphères, saturé d'humidité et contenant de 5 à 8 centièmes d'azote.

D'après les Tableaux qui suivent, les résultats obtenus avec les carbures d'hydrogène étudiés n'atteignent guère que 2 centièmes d'azote oxydé pour 100 parties de carbone brûlé.

Les composés oxygénés fournissent des chiffres plus forts en moyenne, surtout pour les corps très oxygénés; mais sans que l'on puisse en tirer quelque règle absolue.

Les corps azotés, et même les corps nitrés, ne fournissent pas plus d'acide azotique que les carbures, ou les

composés oxydés, contrairement à ce que l'on aurait pu supposer. Cependant, certains corps azotés, tels que le nitrile glycolique, l'albumine, l'hydrate d'éthylènediamine, ont donné des rendements exceptionnels.

Les composés chlorés fournissent des rendements faibles et les composés iodés encore moins : ce sont les minima.

Les composés sulfurés tendent à fournir une dose notable d'acide azotique, surtout le sulfure de carbone. La combustion du soufre intervient à ce moment pour son propre compte ainsi qu'il sera dit plus loin.

En tous cas, les résultats observés avec les composés organiques sont trop complexes pour être discutés en détail; c'est ce qui m'a engagé à réunir tous mes efforts sur l'étude de la combustion des éléments.

Carbures d'hydrogène :

	AzO^3H formé		
	pour 1gr du composé.	pour 1gr de carbone.	Az oxydé pour 1gr de carbone.
Naphtaline $C^{10}H^8$	0,080	0,085	0,019
Diphényle $C^{12}H^{10}$	0,060	0,066	0,015
Camphène $C^{10}H^{16}$	0,072	0,080	0,018

Composés oxygénés :

Alcool C^2H^6O	0,058	0,112	0,025
Aldéhyde C^2H^4O	0,157	0,298	0,064
Éther éthylformique $C^3H^6O^3$	0,086	0,165	0,037
Éther méthylformique $C^2H^4O^2$	0,080	0,200	0,044
Acide acétique $C^2H^4O^2$	0,026	0,065	0,014
Phénol C^6H^6O	0,064	0,084	0,019
Quinone C^6H^4O	0,060	0,075	0,017
Lactide $C^3H^4O^2$	0,075	0,149	0,033
Acide benzoïque $C^7H^6O^2$	0,030	0,040	0,009
Glucose $C^6H^{12}O^6$	0,051	0,127	0,028
Mannite $C^6H^{14}O^6$	0,021	0,050	0,011
Cholestérine $C^{26}H^{44}O$	0,074	0,086	0,019

	AzO^3H formé		
	pour 1gr du composé.	pour 1gr de carbone.	Az oxydé pour 1gr de carbone.
Composés azotés :			
Indol C^8H^7Az	0,100	0,114	0,025
Carbazol $C^{12}H^9Az$	0,065	0,074	0,016
Nicotine $C^{10}H^{14}Az^2$	0,116	0,154	0,034
Hydrate d'éthylènediamine $C^2H^{10}Az^2O$	0,124	0,400	0,089
Nitrile glycolique C^2HAzO	0,082	0,195	0,044
Xanthine $C^5H^4Az^2O^2$	0,067	0,130	0,030
Albumine	0,089	0,164	0,036
Benzine binitrée $C^6H^4(AzO^2)^2$	0,047	0,107	0,024
Composés chlorés :			
Chlorhydrate de camphène $C^{10}H^{16}HCl$	0,043	0,060	0,013
Chlorhydrate de terpilène $C^{10}H^{16}2HCl$	0,047	0,076	0,017
Composés sulfurés :			
Sulfure de carbone CS^2	0,148	0,975	0,216
	0,167	1,059	0,238
Thiophène C^4H^6S	0,0765	0,134	0,030
Sulfocyanure d'éthyle C^3H^5AzS	0,122	0,295	0,065
Composés mercuriels :			
Mercure diéthyle $(C^2H^5)^2Hg$	0,076	0,409	0,091
Mercure diphényle $(C^6H^5)^2Hg$	0,033	0,162	0,036
Composés iodés :			
Iodure de méthyle CH^3I	0,009	0,105	0,023
Iodure d'allyle C^3H^5I	0,012	0,060	0,013
Iodure de phényle C^6H^5I	0,013	0,034	0,007
Iodure de méthylène CH^2I^2	0,0011	0,020	0,004
Iodoforme CHI^3	0,002	0,060	0,013
Éthylène periodé C^2I^4	0,001	0,020	0,004

DEUXIÈME MÉMOIRE.

—

FORMATION DE L'ACIDE AZOTIQUE DANS LA COMBUSTION DU SOUFRE;

Par M. BERTHELOT.

SOUFRE.

J'ai brûlé le soufre dans l'oxygène renfermant 8 centièmes d'azote, sous différentes pressions et dans l'air atmosphérique, en opérant comme avec le carbone dans le Mémoire précédent.

Première série. — *Oxygène. Combustion centrale. Pression de 25 atmosphères. Volume constant.*

On opère dans la bombe calorimétrique. Le soufre, cassé en petits morceaux et pris sous un poids voisin de 1^{gr}, avait d'abord été placé dans une petite capsule de porcelaine, suspendue au centre de la bombe. Cette capsule étant sujette à rupture, en raison de l'échauffement brusque qui se développe, on a poursuivi les expériences en déposant le soufre sur une feuille mince de platine, emboutie dans la capsule. On place 20^{cc} d'eau dans la bombe. L'inflammation est produite à l'aide d'un fil de platine porté à l'incandescence; elle n'est pas instantanée, le soufre fondant d'abord en raison de la chaleur dégagée par places par la combustion des premières portions en contact avec le fil. Cependant la combustion s'accomplit toujours en un temps très court. Après la combustion, on produit la détente en ouvrant le robinet de la bombe et l'on dirige les gaz qui s'échappent, à travers une solution étendue de potasse, que l'on réunit à l'eau intérieure. Le tout doit conserver une réaction alcaline. On évapore au bain-marie, de façon à faire cristalliser la majeure partie du sulfate et du sulfite de potasse; l'eau mère, étendue avec un peu d'alcool, retient surtout l'azo-

tate. On l'évapore de nouveau, et le résidu redissous dans quelques gouttes d'eau est introduit dans un petit ballon qui renferme le sulfate ferreux mélangé d'acide sulfurique étendu et porté au préalable à l'ébullition, de façon à dégager sur la cuve à mercure le bioxyde d'azote, que l'on dose exactement en volume. Voici les résultats obtenus :

Poids du soufre brûlé.	AzO^3H.	Pour 1^{gr} de soufre brûlé. AzO^3H.	Az.
gr	gr	gr	gr
1,102	0,0045	0,0041	0,0009
1,129	0,0050	0,0051	0,0011
	Moyenne.......	0,0046	0,0010

Le rapport est celui de un millième du soufre brûlé.

Ces chiffres sont inférieurs à ceux observés avec le carbone amorphe, à poids égal et dans les mêmes conditions, soit $0^{gr},011$, c'est-à-dire 11 fois plus considérable. Si on les rapportait aux poids atomiques, l'écart diminuerait, le rapport devenant $\frac{32}{131}$, c'est-à-dire voisin de un quart.

On remarquera d'ailleurs que dans la combustion du carbone l'acide azotique se produit en présence d'un corps complètement oxydé, l'acide carbonique; tandis que dans la combustion du soufre, l'acide azotique se développe en présence d'un corps réducteur, l'acide sulfureux, lequel tend à en limiter la formation.

Rapport entre l'oxygène fixé sur le soufre et sur l'azote. — Ce rapport est celui de 1 à 0,0025, soit $\frac{1}{400}$, ce qui répond à 500 $SO^2 : AzO^3H$. Le poids de l'azote combiné à l'oxygène est un millième du poids de l'oxygène uni au soufre.

Rendement. — 1,4 centième c'est-à-dire $\frac{1}{70}$ de l'azote initial contenu dans l'oxygène, s'est trouvé changé en acide azotique dans ces expériences.

Relations thermochimiques. — Observons que la cha-

leur dégagée par la fixation des deux atomes d'oxygène sur un atome de carbone, soit $94^{Cal},3$, surpasse d'un tiers la chaleur dégagée par leur fixation sur un atome de soufre, soit $69^{Cal},3$.

Les gaz produits, CO^2 et SO^2, renfermant le même nombre d'atomes, et la chaleur spécifique de tels gaz étant supposée la même en principe, la température théorique développée par la combustion du carbone serait à peu près supérieure d'un tiers à celle du soufre, brûlant dans les mêmes conditions; pourvu toutefois qu'il n'y ait pas dissociation.

En fait, le platine avait fondu aisément par la flamme de la combustion du carbone dans l'oxygène comprimé; tandis que la feuille mince de platine qui supporte le soufre fond à peine sur les bords.

Formation de l'ammoniaque. — On a brûlé $3^{gr},48$ de soufre dans la bombe. L'ammoniaque formée s'est élevée seulement à $0^{gr},0007$; dose réelle, mais extrêmement faible, car elle ne surpasse guère le double des erreurs d'expériences.

Le rapport entre l'azote ammoniacal et l'azote azotique dans la combustion du soufre serait, d'après les chiffres observés, $\frac{15}{1000}$ ou $\frac{1}{67}$, c'est-à-dire minime, aussi bien que dans la combustion du carbone.

Deuxième série. — *Oxygène. Combustion centrale. Pression atmosphérique.*

On opère à pression constante, dans un ballon de 4 litres, rempli à l'avance d'oxygène. Trois expériences :

Poids du soufre brûlé.	AzO^3H.	Pour 1^{gr} de soufre brûlé. AzO^3H.	Az.
gr	gr	gr	gr
0,52.....	0,000225	0,00043	0,000095
0,55.....	0,000112	0,000205	0,000045
0,68.....	0,000282	0,00041	0,00009
	Moyenne...	0,00035	0,00008

La dose relative d'acide azotique a varié notablement avec le soufre, en raison du défaut d'uniformité des combustions; comme avec le carbone, d'ailleurs.

Le *poids relatif de l'azote changé en acide azotique* dans la combustion du soufre, sous la pression atmosphérique, est environ douze fois plus petit que sous la pression de 25 atmosphères : il représente $\frac{1}{12000}$ du poids du soufre brûlé.

L'intervalle entre les deux poids d'azote oxydé, sous ces deux pressions, est d'ailleurs beaucoup moindre pour le soufre que pour le carbone, la dose d'acide azotique formé par la combustion de 1 gramme de carbone étant 60 fois moindre sous une pression d'une atmosphère que sous une pression de 25 atmosphères.

Ainsi, le poids de l'azote changé en acide azotique, pendant la combustion d'un gramme de soufre, répond, sous la pression d'une atmosphère, à la moitié du poids d'acide azotique formé pendant la combustion d'un gramme de carbone; tandis qu'il en représentait seulement le onzième sous la pression de 25 atmosphères.

Rapport entre l'oxygène fixé sur le soufre et sur l'azote. — Dans la combustion sous la pression atmosphérique, il atteint $\frac{1}{5000}$.

Le *rendement* dans les conditions actuelles est $\frac{1}{800}$ environ de l'azote initial, c'est-à-dire à peu près le même qu'avec le carbone, sous la même pression.

Troisième série. — *Air. Pression constante. Combustion progressive.*

Le soufre a été placé dans une nacelle, et celle-ci dans un tube de verre légèrement chauffé et traversé par un courant d'air, dont le volume a varié de 16^{lit} (1er essai) à 14^{lit} (2e essai), et à 9^{lit} (3e essai).

Poids du soufre brûlé.	AzO^3H.	Pour 1gr de soufre brûlé. AzO^3H.	Az.
gr	gr	gr	gr
0,80 (1)..	nul	»	»
1,8......	0,00019	0,00010	0,00002
1,5......	0,00013	0,000086	0,00002
	Moyenne.....	0,0009	0,00002

La dose d'acide azotique, fournie par la combustion d'un poids donné de soufre dans l'air, est ici le quart de celle obtenue dans l'oxygène; c'est-à-dire qu'elle est à peu près proportionnelle à la tension de ce gaz. Cependant la température est beaucoup plus basse dans l'air, à cause de la nécessité d'échauffer un grand excès d'azote.

Enfin, la dose d'acide azotique fournie par la combustion d'un même poids soit de soufre, soit de carbone dans l'air, à la pression normale, a été trouvée la même.

Si on la rapportait aux poids atomiques du soufre et du carbone, elle serait deux fois et demie aussi considérable avec le soufre dans l'air, à la pression ordinaire; tandis qu'elle était cinq fois moindre dans l'oxygène, sous une pression de 25 atmosphères.

Cette inversion montre que la relation entre la formation de l'acide azotique et la tension de l'oxygène suit une loi bien différente pour le carbone que pour le soufre.

Le rapport de l'oxygène combiné à l'azote (sous l'état final d'acide azotique), à l'oxygène combiné au soufre (sous l'état d'acide sulfureux) dans l'air, est $\frac{1}{14000}$, pour les conditions de mes expériences.

Le *rendement,* c'est-à-dire l'azote combiné, a été trouvé $\frac{1}{200000}$ de l'azote initial.

Avec le carbone brûlant dans l'air, ce rendement a été

(1) Brûle mal.

trouvé $\frac{1}{500000}$. Il est donc plus fort avec le soufre qu'avec le carbone, dans l'air; inversement de ce qui a été observé plus haut dans l'oxygène comprimé à 25 atmosphères ($\frac{1}{35}$ pour le carbone et $\frac{1}{70}$ pour le soufre).

Tandis que le rendement a été trouvé à peu près le même avec l'oxygène pris sous la pression normale.

Les conclusions relatives à l'influence de la pression sur la formation de l'acide azotique dans la combustion du soufre sont, en définitive, analogues à celles qui ont été signalées plus haut dans la combustion du carbone. Mais la loi de variation est bien différente : ainsi qu'il vient d'être dit, les écarts entre les pressions extrêmes sont beaucoup moindres pour le soufre que pour le carbone. Les relations concernant le rôle de l'électricité dans toutes ces réactions seront développées à la fin de cette série de mémoires.

TROISIÈME MÉMOIRE.

COMBUSTION DES MÉTAUX;

PAR M. BERTHELOT.

J'ai recherché s'il y avait fixation de quelque dose d'azote dans la combustion vive des métaux. J'ai opéré avec le fer et avec le zinc.

1° Le fer a été brûlé, sous la forme de fils de clavecin, dans la bombe, avec de l'oxygène renfermant 8 centièmes d'azote; on opérait sous une pression de 25 atmosphères, à volume constant.

L'inflammation avait lieu à l'aide d'une spirale portée à l'incandescence par l'électricité. $2^{gr},87$ de fer ayant été ainsi brûlés, l'eau placée au fond de la bombe n'a présenté ni réaction acide, ni réaction alcaline appréciable. Le dosage de l'acide azotique n'a rien fourni; celui de l'ammoniaque, une quantité évaluable à $\frac{1}{50}$ de milligramme, c'est-à-dire comprise dans les limites d'erreur.

2° La combustion vive du fer dans l'oxygène, à la pression ordinaire, maintenue constante, n'a rien fourni.

3° La combustion vive du zinc n'a également rien fourni dans cette dernière condition; toujours sous des poids voisins de 1gr à 2gr.

Ces combustions doivent être exécutées avec des métaux exempts de carbone et sans faire intervenir d'amorces hydrocarbonées.

Relations thermochimiques. — Si nous comparons la chaleur dégagée par un atome d'oxygène, uni soit au fer, soit au zinc, nous trouvons qu'elle surpasse celle que dégage un atome d'oxygène, uni soit au soufre, soit au carbone.

En effet, 16gr d'oxygène = O dégagent en formant

	Cal		Cal
FeO.....	+65,7;	$\frac{1}{3}Fe^2O^3$ anhydre.	+65,2
ZnO.....	+84,8		
$\frac{1}{2}CO^2$ (1).	+48,8		
$\frac{1}{2}CO$.....	+34,6		

Si l'on admet que la température de combustion est proportionnelle au quotient de la chaleur dégagée par le nombre d'atomes du produit, on voit que le fer et le zinc produiraient une température plus élevée que le carbone. Mais ce calcul est incertain, la chaleur de formation des oxydes métalliques comprenant leur solidification, tandis que les oxydes du carbone et du soufre sont gazeux. En outre, on ignore jusqu'à quel point la dissociation intervient dans ces dernières formations. Tout ce que je puis dire, c'est que la température développée par la combustion du fer est si considérable qu'elle fond aisément le platine dans la bombe.

Quoi qu'il en soit, si l'on prétendait attribuer la formation de l'acide azotique dans les combustions à la haute tem-

(1) C amorphe.

pérature de celle-ci, on ne voit pas pourquoi les métaux n'en formeraient pas autant et plus que le carbone et le soufre.

Au contraire, les résultats négatifs qui ont été observés s'expliquent par la différence des conditions relatives à l'électricité développée. J'y reviendrai.

QUATRIÈME MÉMOIRE.

—

SUR LA FORMATION DE L'ACIDE AZOTIQUE DANS LA COMBUSTION DE L'HYDROGÈNE;

PAR M. BERTHELOT.

La combustion de l'hydrogène s'accomplit dans des conditions bien différentes de celles du carbone et du soufre, ces derniers éléments étant solides, et dès lors, brûlant surtout à leur surface, laquelle n'offre à l'oxygène qu'un contact limité; tandis que l'hydrogène gazeux se mélange avec l'oxygène gazeux, à masse comparable, au moment de la combustion. Dès lors la combustion de l'hydrogène peut être effectuée de deux manières :

Soit en enflammant un jet d'hydrogène lancé dans une atmosphère d'oxygène; la combustion ayant lieu d'une façon progressive et à pression constante;

Soit en mélangeant à l'avance les deux gaz, et en faisant détoner le mélange en vase clos, à l'aide d'une étincelle électrique; la combustion ayant lieu d'une façon subite et à volume constant.

Ce sont là des circonstances tout à fait distinctes au point de vue mécanique.

Conditions des expériences. — J'ai opéré tant avec de l'oxygène presque pur, contenant une faible dose d'azote, telle que 7,3 centièmes, qu'avec l'air atmosphérique, où

l'azote domine, l'air renfermant seulement 20,8 centièmes d'oxygène, enfin avec divers mélanges d'oxygène et d'azote.

Commençons par les expériences opérées sur un mélange fait à l'avance et à volume constant. Elles ont eu lieu dans la bombe calorimétrique, à une température initiale voisine de 20° : on a fait varier les proportions relatives d'oxygène et d'hydrogène; les pressions initiales variant également depuis la pression atmosphérique jusqu'à une pression totale de 30 atmosphères.

La pression développée au moment de l'explosion peut être évaluée d'après les mesures que nous avons effectuées, M. Vieille et moi, sur les mélanges tonnants. En opérant, comme je l'ai fait, avec le mélange H^2+O, par exemple, comprimé à 30 atmosphères, la pression explosive est voisine de 300 atmosphères. Toutefois, je n'ai pas cru devoir multiplier les expériences vers une condensation si forte, redoutant l'explosion de l'engin; parce que la pression devient trop voisine des limites de résistance de la bombe. Mais j'en ai exécuté un certain nombre à des pressions initiales voisines de 20 atmosphères et au-dessous. J'ai fait en tout une quarantaine de déterminations. La capacité de la bombe était de 310^{cc}.

On opère en remplissant d'abord la bombe avec l'hydrogène pur : par exemple, après y avoir fait le vide et y avoir placé 10^{cc} d'eau. On purge par un second vide, puis on remplit sous une pression déterminée, en comprimant, s'il y a lieu, avec une pompe compressive. On introduit alors l'oxygène extrait des tubes ordinaires du commerce, qui le contiennent sous une pression de 120 atmosphères, en le faisant passer dans la bombe jusqu'à la pression désirée.

Les fortes pressions étaient mesurées avec un manomètre métallique, ce qui ne présente pas une très grande précision. Les faibles pressions l'étaient plus exactement, avec un manomètre à air comprimé, susceptible d'indiquer jusqu'à 10 atmosphères.

La bombe était immergée sous l'eau, toutes les fois

qu'il y avait à craindre une élévation notable de température.

Dans ces conditions, il se forme de l'acide azotique, mélangé d'une certaine dose d'acide azoteux. Le produit initial était sans doute du bioxyde d'azote, transformable pendant le refroidissement en peroxyde d'azote; lequel ne subsiste pas d'ailleurs, en raison de la présence de l'excès de vapeur d'eau formée par la combustion. Je n'ai pas observé d'ozone, corps incompatible d'ailleurs avec l'acide azoteux; il n'y a pas non plus d'ammoniaque, si ce n'est à l'état de traces, souvent non appréciables.

Après l'explosion on laisse refroidir; on mesure la pression finale. On recueille les gaz subsistants, afin d'y contrôler l'excès d'hydrogène ou d'oxygène, en les dégageant sur le mercure, ce qui s'exécute aisément lorsqu'il y a un excès de gaz comprimé. Si la pression intérieure est tombée au-dessous de la pression atmosphérique, il faut extraire les gaz avec une pompe à mercure. Dans tous les cas, au bout d'un temps de repos suffisant pour que l'absorption du peroxyde d'azote par l'eau ait eu lieu complètement, on ouvre la bombe, et on recueille l'eau qu'elle renferme. On en détermine le titre acide, mais à titre de contrôle seulement. En effet, lorsqu'on opère sous des pressions notables, la feuille de mica destinée à protéger le conducteur d'électricité est pulvérisée et volatilisée; le fil de platine l'est également au point d'inflammation, et les titrages alcalimétriques deviennent alors impraticables.

Dans tous les cas, le dosage véritable de l'acide azotique doit donc être effectué après avoir rendu la liqueur alcaline et l'avoir ramenée à un petit volume par évaporation. Ensuite la dissolution d'azotate est soumise, dans un appareil complètement purgé d'air, à l'action d'un mélange bouillant de sulfate ferreux et d'acide sulfurique étendu (*voir* p. 147). On recueille le bioxyde d'azote, ainsi pro-

duit, sur le mercure et on le dose directement en volume, en l'absorbant par le sulfate ferreux : absorption finale indispensable dans les essais rigoureux.

J'ai d'abord opéré avec l'hydrogène et l'oxygène, mélangés autant que possible suivant les rapports atomiques, $H^2 + O$. Mais ce mode d'opérer fournit des résultats incertains, l'acide azotique étant d'ordinaire nul ou en très petite quantité, et très influencé par le moindre excès relatif de l'un ou de l'autre des deux gaz principaux, ainsi qu'il va être dit. J'ai dû opérer de préférence, tantôt avec un excès notable d'hydrogène, tantôt avec un excès notable d'oxygène. J'ai fait varier aussi les doses relatives d'azote.

Voici les résultats [1] :

I. — Hydrogène et oxygène a volumes équivalents : *Volume constant.*

(1) et (2) H : 2 vol., O : 1 vol.

Les deux gaz sont pris sous la pression atmosphérique et leur ensemble ramené à une pression finale de 3 atmosphères.

Après détonation, l'eau n'est ni acide, ni alcaline ; acide azotique et ammoniaque nuls.

II. — Hydrogène en excès : *Volume constant.*

(4) H : comprimé à $6^{atm},8$.
O : volume égal, comprimé seulement à $3^{atm},2$;

La pression finale des gaz réduits au volume de la bombe est en tout : 10^{atm}. Le rapport des pressions, observées à volume égal, représente le rapport des volumes des deux gaz pris sous une même pression : cette remarque s'applique à la plupart des expériences qui suivent.

---

[1] Les chiffres entre parenthèses sont les numéros d'ordre des expériences.

Platine volatilisé. Eau neutre. Les dosages spéciaux n'ont indiqué ni AzH^3, ni AzO^3H.

(5) H : comprimé à $5^{atm},2$, O : volume égal, mais comprimé seulement à 2^{atm};

soit en tout : $7^{atm},2$. Le rapport des volumes des deux gaz sous la même pression est 5, 2 : 2.

Les gaz extraits de la bombe, après combustion, renferment 90 centièmes d'hydrogène (Az = 10 centièmes). Ni AzH^3, ni AzO^3H.

(3) H : 2 vol. sous la pression atmosphérique.

O < 1 vol. $\frac{1}{4}$. Le tout a été comprimé dans la bombe et réduit à 1 volume.

Pression finale après combustion : $0^m,19$.

Ni AzH^3, ni AzO^3H.

Les gaz extraits de la bombe, après combustion, renferment sur 100 volumes, après explosion : H = 82 centièmes.

On voit, par ces résultats, qu'il n'y a pas partage, c'est-à-dire équilibre entre l'hydrogène et l'azote, opposés vis-à-vis de l'oxygène auquel ils sont tous deux aptes à se combiner.

III. — Oxygène en excès : *Volume constant. Rapports constants entre les volumes des gaz.*

J'ai alors procédé avec un excès d'oxygène, condition indispensable pour former de l'acide azotique. Il en est sans doute ainsi, parce que l'excès d'hydrogène réduit les oxydes de l'azote.

Je donnerai d'abord les expériences faites en mélangeant les deux gaz à volumes égaux, mais sous des pressions différentes, de façon à déterminer l'influence de la pression ; la dose relative d'azote demeurant constante.

Dans aucune expérience on n'a trouvé un poids d'ammoniaque bien appréciable.

(7) (8) (9) H : 1^{atm}. — O : 1^{atm}, c'est-à-dire atomes

égaux des deux gaz; pression totale dans la bombe, après réduction à l'unité de volume par compression : 2^{atm}.

Pression finale après combustion, environ $\frac{1}{2}$ atmosphère (vérifiée).

L'excès d'oxygène a été également vérifié.

Les produits de (7) ont été perdus.

		Pour 1^{gr} d'hydrogène brûlé.	
	AzO^3H.	AzO^3H.	Az.
	gr	gr	gr
(8)	0,006	0,23	0,05
(9)	0,0078	0,31	0,07
	0,007	0,27	0,06

On voit que le poids de l'acide azotique formé est voisin du quart de celui de l'hydrogène brûlé.

Les rapports atomiques entre les produits sont :

$$116H^2O : AzO^3H; \text{ c'est-à-dire } 332H : Az.$$

Le rapport entre l'*oxygène uni à l'hydrogène* et l'*oxygène uni à l'azote* est 66 : 1.

Le rendement rapporté à l'azote initial total (0^{gr},026) est 5,1 centièmes ou $\frac{1}{20}$, c'est-à-dire fort supérieur à celui qui a été observé sous la même pression initiale de l'oxygène dans la combustion du carbone, soit $\frac{1}{14000}$ (ce Volume, p. 154) ou dans celle du soufre, soit $\frac{1}{800}$ (ce Volume, p. 163).

Observons ici que le *rendement*, dans les expériences faites avec un mélange gazeux homogène, est évidemment le rapport de l'azote oxydé à l'azote *total* contenu dans le mélange, la totalité de cet azote étant mise en jeu : tandis que dans les expériences sur la combustion des corps solides, soufre, carbone, j'ai par ce mot désigné (p. 155) le rapport entre l'azote contenu dans l'oxygène *utilisé* dans la combustion et l'azote brûlé; cet oxygène et l'azote qui s'y trouve mélangé n'étant évidemment que des fractions de

l'oxygène et de l'azote total. Mais le surplus n'est pas mis en jeu dans les conditions de la combustion.

Il est clair que, dans les expériences sur le carbone et le soufre, cette circonstance tendrait à diminuer le rendement, si on le rapportait à l'azote initial total.

(26) H : 2^{atm}; O : 2^{atm}, c'est-à-dire atomes égaux. Pression totale, après introduction des deux gaz dans la bombe : 4^{atm}. Les deux gaz ramenés à pression constante sont pris à volumes égaux.

	Pour 1^{gr} de H.	
AzO^3H.	AzO^3H.	Az.
$0^{gr},0169$	$0^{gr},32$	0,07

Le *poids de l'acide azotique* formé est le tiers du poids de l'hydrogène brûlé.

Rendement en azote : 7 centièmes, c'est-à-dire un quatorzième de l'azote initial oxydé.

Le rendement rapporté seulement à l'azote contenu dans l'oxygène utilisé, comme pour le carbone, serait quatre fois plus grand.

(25) H : $5^{atm},2$; O : $5^{atm},3$; pression totale : $10^{atm},5$.

	Pour 1^{gr} d'hydrogène.	
AzO^3H.	AzO^3H.	Az.
$0^{gr},0482$	$0^{gr},36$	0,08

Le *poids relatif* de l'acide azotique et celui de l'azote fixé se sont accrus.

Rendement : 8 centièmes ou un douzième de l'azote initial oxydé.

(24) H^2 : 10^{atm}, O : 10^{atm}; Pression totale : 20^{atm}.

Les deux gaz ramenés à pression constante occuperaient des volumes égaux.

		Pour 1^{gr} d'hydrogène.	
AzO^3H.	Az.	AzO^3H.	Az.
$0^{gr},1167$	0,026	$0^{gr},45$	0,10

Le *poids relatif de l'acide azotique* s'élève aux 45 centièmes de celui de l'hydrogène.

Rapport atomique : $70H^2O : AzO^3H$ ou $140H : Az$.

Rapport entre l'oxygène fixé sur l'hydrogène et sur l'azote, 28 : 1.

Rendement : 11,5 centièmes ou un neuvième d'azote oxydé.

D'après ces expériences, la proportion d'acide azotique, formé par la combustion d'un même poids d'hydrogène, s'est accrue régulièrement avec la condensation du système initial, et elle a presque *doublé,* lorsque l'on est passé de la pression 1 à la pression 10.

Ce résultat est d'autant plus remarquable que *la chaleur développée dans cette série d'expériences est sensiblement la même sous ces différentes pressions,* pour un même poids d'hydrogène brûlé; par conséquent, les différences de température doivent être peu marquées.

Je rappellerai, en effet, que nous avons d'ailleurs établi, par des expériences exécutées avec M. Vieille sur la combustion des mélanges gazeux, que :

« Une même quantité de chaleur étant fournie à un système gazeux, la pression du système varie proportionnellement à sa densité », et que

« La chaleur spécifique d'un même système gazeux, à une température définie seulement par la quantité de chaleur dégagée, est sensiblement indépendante de la densité du système. »

Cela jusque vers 3000° à 4000° du thermomètre à air (1).

Dès lors, on voit que la formation de l'acide azotique dans la combustion de l'hydrogène n'est pas subordonnée d'une façon directe avec la chaleur dégagée. Je montrerai tout à l'heure qu'elle ne varie même pas d'une ma-

(1) *Thermochimie : Données et lois numériques,* t. I, p. 74 à 79.

nière nécessaire dans le même sens que la température développée. Cette double constatation ramène à y faire intervenir des causes d'une autre nature, et notamment l'influence de l'électricité. C'est ce que j'avais déjà indiqué dans l'étude de cette même formation, au cours de la combustion du carbone (p. 154) et de celle du soufre (p. 163), mais en m'appuyant sur des données expérimentales d'un caractère tout à fait distinct des précédentes; j'y reviendrai tout à l'heure.

IV. CHALUMEAU OXYHYDRIQUE : *Pression constante.*

Au lieu d'opérer comme il vient d'être dit, on peut se servir d'un chalumeau à gaz oxyhydrique, où les deux gaz sont amenés sous forme de courant, mélangés au moment qui précède la combustion; ils brûlent à courte flamme (40). Celle-ci se développe au sein d'un ballon rempli d'oxygène.

Dans deux autres essais (41 et 42), l'hydrogène, amené cette fois par une tubulure unique, a été enflammé vers le centre d'un ballon rempli d'oxygène, avec circulation lente de ce dernier gaz, de façon à entraîner les produits.

Voici les résultats observés :

	Poids de l'hydrogène brûlé (¹).	AzO³H.	Pour 1gr d'hydrogène. AzO³H.	Az.
	gr	gr	gr	gr
(40)	0,319	0,00028	0,0099	0,0002
(39)	0,225 (²)	0,0038	0,017	0,0038
(38)	0,619 (³)	0,0437	0,071	0,016

On remarquera d'abord que la formation de l'acide azotique a été beaucoup plus faible dans le cas où les deux gaz étaient mélangés avant la combustion. Les deux

(¹) Ce poids a été déduit de celui de l'eau recueillie.
(²) Flamme très petite.
(³) Forte flamme.

autres expériences ont fourni des résultats notablement plus forts, quoique très inégaux entre eux, en raison de la variation des conditions locales; la dernière surtout, où la vapeur nitreuse était très visible, parce qu'elle n'avait pas le temps d'être absorbée par l'eau. Elles ont différé surtout parce que le courant d'oxygène était plus rapide dans la dernière; ce qui tendrait à accomplir la combustion dans un milieu non appauvri, ou moins appauvri, par les périodes antérieures de cette opération. Ces conditions sont d'ailleurs trop imparfaitement définies pour pouvoir être comparées avec rigueur aux expériences de détonation à volume constant.

Le poids de l'azote combiné à l'oxygène a monté, dans l'expérience n° 3, à $\frac{1}{300}$ du poids de l'oxygène uni à l'hydrogène; c'est-à-dire que le poids de l'oxygène combiné à l'azote (dans l'état final de AzO^3H) était $\frac{1}{120}$ du poids de l'oxygène combiné à l'hydrogène. Ce rapport sera seulement $\frac{1}{300}$, si l'on admet la formation initiale du peroxyde d'azote.

On voit que toutes ces doses sont assez élevées pour qu'il soit nécessaire de tenir compte des dosages de l'acide azotique dans les mesures de chaleur de combustion, soit à pression constante, soit à volume constant.

Faisons maintenant varier les proportions relatives de l'oxygène et de l'hydrogène, sans faire varier le rapport entre l'oxygène et l'azote, et en opérant avec un mélange fait préalablement.

V. — Oxygène en excès : *Rapport variable entre l'oxygène et l'hydrogène, le rapport de l'oxygène à l'azote demeurant constant. Volume constant. Pression de l'hydrogène constante.*

Le rapport de volume 1 à 1 entre l'oxygène et l'hydrogène ayant été étudié ci-dessus, voici des expériences où je l'ai fait varier suivant une progression régulière, l'hy-

drogène étant pris sous la pression atmosphérique et le tout ramené à un même volume dans la bombe, laquelle contenait le mélange comprimé à 2, 3, 4, 5, 6, 7 atmosphères.

			Pour 1^{gr} H.		
		AzO^3H trouvé.	AzO^3H.	Az.	Rendement de l'azote oxydé.
	atm atm	gr	gr	gr	
)(9)	H : 1 — O : 1....	0,007	0,27	0,06	5,1 cent.
3)	H : 1 — 2 O : 2....	0,0147	0,55	0,12	6,3 »
4)	H : 1 — 3 O : 3....	0,0176	0,68	0,15	5,2 »
7)	H : 1 — 4 O : 4....	0,0043	0,017	0,002	2,0 »
8)	H : 1 — 5 O : 5....	0,00034	0,0013	0,0003	0,03 »
2)(24)	H : 1 — 6 O : 6....	Nul. La combustion a lieu cependant.			

D'après ces résultats, si l'on fait varier progressivement la dose d'oxygène, en accroissant la pression proportionnellement, la dose d'acide azotique s'accroît d'abord, quoique faiblement, et elle croît même un peu plus rapidement que la dose absolue d'azote dans le mélange. Le rendement, c'est-à-dire le rapport de l'azote initial à l'azote oxydé, va aussi croissant au début. Mais cette formation passe par un maximum, puis elle diminue rapidement. Elle devient presque nulle, lorsque le nombre d'atomes de l'oxygène est quintuple de celui de l'hydrogène, pour tomber à zéro au delà de ce terme, bien que la combustion explosive du système ait encore lieu.

Dans ces conditions, il est certain que la température développée diminue, à mesure que l'excès d'oxygène non utilisé augmente; cet oxygène inutile exigeant pour être échauffé une proportion croissante de la chaleur développée par la réaction de la fraction d'oxygène utilisée.

L'acide azotique formé lors de la combustion de 1^{gr} d'hydrogène croît ainsi de plus du simple au double (de 0,27 à 0,68), quoique la température développée dans le

second cas ne soit guère que la moitié de la température développée dans le premier cas; mais au delà l'acide azotique baisse presque aussitôt. Enfin, ce qui est très digne d'intérêt, au-dessous d'un certain terme la formation de l'acide azotique cesse, et cela longtemps avant que la combustion ait cessé, de se propager.

Quoi qu'il en soit, l'accroissement de la dose d'acide avec la dose de l'oxygène, depuis un excès d'une demi-atmosphère (lequel répond au rapport de volume 1:1) jusqu'à un excès de $2\frac{1}{2}$ atmosphères (1:3), met en évidence l'influence physique, ou chimique, de cet excès d'oxygène sur la formation de l'acide, indépendamment de la température. Le fait même du maximum observé vers 2 atomes d'oxygène la manifeste encore davantage, comme je viens de le dire. Mais cette influence est combattue par une action inverse, où concourent l'abaissement de température et la diminution de conductibilité électrique du milieu qui en résulte.

VI. — Variations simultanées du rapport entre l'oxygène et l'hydrogène, ainsi que de la pression de ce dernier gaz : *le rapport de l'oxygène à l'azote demeurant constant.*

Les expériences suivantes conduisent à des conclusions générales analogues, quoique les conditions en soient plus complexes; elles exigeraient un examen et des épreuves plus détaillés pour être complètement analysées.

(6). H : 20 atmosphères; O : un peu plus de 10 atmosphères; pression totale : 30 atmosphères $+ a$. Les gaz ramenés à pression constante occuperaient les volumes suivants

$$20 : 10 + a.$$

Au moment de l'explosion, la pression dans la bombe

approche de 300 atmosphères.

		AzO^3H.	Pour 1^{gr} d'hydrogène.		Rendement.
		gr	gr	gr	
6)	H : $20^{atm},0$ — O : un peu plus de 10^{atm}....	0,0496	0,19	0,042	17 cent.
11)	H : $5^{atm},2$ — O : $3^{atm},2$. Total : $8^{atm},4$ ...	0,0095	0,081	0,018	2,6 »
10)	H : $4^{atm},7$ — O : $3^{atm},0$. Total : $7^{atm},7$ ...	0,0086	0,02	0,016	2,6 »
3)	H : $4^{atm},9$ — O : $3^{atm},3$. Total : $8^{atm},2$ ...	0,0119	0,096	0,021	3,0 »
3)	H : $9^{atm},8$ — O : $7^{atm},5$. Total : $17^{atm},3$ ...	0,1166	0,47	0,104	15,0 »
5)	H : $10^{atm},5$ — O : $7^{atm},5$. Total : $18^{atm},2$ ...	0,1077	0,42	0,09	13,6 »

Ces nombres indiquent que la dose d'acide azotique, soit absolue, soit relative, croît avec la pression, toutes choses égales d'ailleurs.

Elle paraît croître également, au moins dans une certaine mesure, avec l'excès d'oxygène ; ce qui est conforme aux résultats de la série précédente, laquelle est plus décisive sous ce rapport.

VII. — Variation de la proportion relative de l'azote.

A. *Mélanges d'air et d'oxygène. Volume constant.*

Les trois gaz sont comprimés successivement dans la bombe à volume constant : l'hydrogène à 4 atmosphères ; puis l'oxygène, jusqu'à ce que la pression atteigne 10 atmosphères, ce qui fait 6 atmosphères pour l'oxygène ; enfin l'air, jusqu'à ce que la pression atteigne 16 atmosphères, ce qui fait 6 atmosphères pour l'air.

(16) H : 4^{atm} — O : 6^{atm} [1] — Air : 6^{atm} ; Pression totale : 16^{atm}

C'est-à-dire, sous pression constante, H : 1^{vol} ; O : $1^{vol},7$; Az : $1^{vol},3$; le tout $\times 4$.

AzO^3H.	Pour 1^{gr} de H. AzO^3H.	Az.	Rendement de l'azote.
$0^{gr},1110$	$1^{gr},07$	$0^{gr},24$	5,2 centièmes

(17) H : 10^{atm} — O : $5^{atm},5$ — Air $2^{atm},5$; Pression totale : 18^{atm}.

---

[1] Renfermant 7,3 d'azote.

C'est-à-dire, sous pression constante, H : 1^{vol}; O : $0^{vol},56$; Az : $2^{vol},4$; le tout $\times 10$.

	Pour 1^{gr} de H.		
AzO^3H.	AzO^3H.	Az.	Rendement.
$0^{gr},0533$	$0^{gr},205$	$0^{gr},045$	1,4 centième

Les effets sont complexes; par exemple, la condensation du système tend à accroître la dose de l'acide azotique dans le système (17), tandis qu'un excès d'oxygène produirait un effet analogue et même plus marqué dans le système (16).

Le chiffre $1^{gr},07$ d'acide azotique pour 1^{gr} d'hydrogène est le maximum observé.

Le maximum d'acide azotique répondant à la combustion d'un poids donné d'hydrogène a été observé dans cette expérience; il serait sans doute possible d'aller au delà par une étude poursuivie plus loin.

Quoi qu'il en soit, les poids trouvés répondent aux rapports atomiques suivants :

$$60H : Az,$$

c'est-à-dire aux produits

$$30H^2O : AzO^3H \quad \text{ou} \quad 30H^2O : AzO,$$

suivant que l'on regarde le produit initial de l'oxydation de l'azote comme du bioxyde, ou de l'acide azotique. Dans ce dernier cas, 1 atome d'oxygène se fixerait sur l'azote, tandis que 24 atomes d'oxygène sont fixés sur l'hydrogène.

La série VII montre que la dose d'acide azotique croît avec la dose d'azote, lorsque celle-ci passe de 7 à 43 centièmes dans l'oxygène. Comparons, en effet, l'expérience (16), où le rapport en volume de l'hydrogène à l'oxygène est 1 : 1,7, avec l'expérience (33) donnée plus haut, où ce rapport est 1 : 2, c'est-à-dire voisin. Or l'expérience (16) a fourni $1^{gr},07$ d'acide azotique et l'expé-

rience (33) $0^{gr},55$: chiffre qu'une interpolation permise réduirait à 0,52 pour $1^{vol},7$ d'oxygène. A la vérité, la pression de l'hydrogène est quadruple dans l'expérience (16). Mais les expériences (8), (26) et (25) permettent de tenir compte de cette circonstance; elles montrent, en effet, qu'une variation de pression de l'hydrogène, comprise entre 1 et 5, accroît seulement d'un tiers la dose de l'acide azotique; ce qui la porterait de 0,52 à 0,65 pour le mélange dont l'oxygène contenait 7,3 d'azote. Or la valeur 0,65 est fort inférieure à 1,06, observée avec un mélange d'oxygène et d'azote contenant 43 centièmes du dernier gaz.

En augmentant l'azote dans l'oxygène, jusqu'à un certain point, on augmente donc l'acide azotique. Cette conclusion peut être confirmée, en comparant les résultats de l'expérience (17) avec ceux de l'expérience (6), où le rapport entre l'hydrogène et l'oxygène est presque le même; mais je supprime ce dernier calcul, pour abréger.

En tout cas, l'accroissement de la formation d'acide azotique avec l'accroissement de l'azote initial coïncide nécessairement avec un certain abaissement dans la température de combustion; de même que plus haut l'accroissement du même acide observé avec un excès d'oxygène.

Ce n'est pas tout : l'un et l'autre accroissement passent par un maximum, comme je l'ai montré plus haut pour l'oxygène et comme je vais l'établir pour l'azote.

B. *Mélanges d'hydrogène et d'air. Volume constant.*

En effet, pour réaliser des conditions plus simples, j'ai fait détoner les mélanges d'hydrogène avec des proportions d'air variables, depuis celles qui renferment une dose d'oxygène faiblement excédente sur les rapports équivalents.

(30) H : 1^{atm} + Air : 3^{atm}; Pression totale dans la bombe : 4^{atm}.

C'est-à-dire qu'à pression constante, on aurait 1 volume

d'hydrogène et 3 volumes d'air.

	Pour 1gr de H.		
			Rendement
AzO^3H.	AzO^3H.	Az.	d'azote.
0,0111	0,43	0,095	3 millièmes

(31) H : 1^{atm} + Air : 3^{atm},1; Pression totale : 4^{atm},1.

C'est-à-dire 1 volume H et 3,1 volumes d'air pris sous la même pression.

	Pour 1gr de H.		Rendement d'azote
AzO^3H.	AzO^3H.	Az.	changé en acide.
0,0104	0,40	0,09	3 millièmes

(28) H : 1^{atm} + Air : 4^{atm},8; Pression totale : 5^{atm},8.

C'est-à-dire 1 volume H et 4^{vol},8 d'air pris sous la même pression.

Il y a explosion. Acide azotique, trace non mensurable.

(29) H : 1^{atm} + Air : 4^{atm},5; Pression totale : 5^{atm},5.

Il y a explosion. Acide azotique : 0^{gr},00003.

(32) H : 1^{atm} + Air : 6^{atm}; Pression totale : 7^{atm}.

C'est-à-dire 1 volume H et 6 volumes d'air pris sous la même pression.

Il y a explosion. Acide azotique nul.

D'après ces expériences, la formation de l'acide azotique cesse en présence de cinq volumes d'air environ; c'est-à-dire un peu au-dessous de la limite où elle cesse en présence d'un excès d'oxygène. Mais la différence est peu marquée.

Voici maintenant des expériences analogues, faites avec l'hydrogène sous une pression initiale quadruple.

(18) H : 3^{atm},8 + Air : 13^{atm},2 (rapport entier des volumes des deux gaz 1 : 3,5);
Pression totale : 17^{atm}.

C'est-à-dire $3^{vol},8$ H et $13^{vol},2$ d'air pris sous la même pression.

		Pour 1gr de H.		Rendement d'azote
AzO^3H.	Az.	AzO^3H.	Az.	changé en acide.
0,0456	0,010	0,45	0,10	3,3 millièmes

(19) H : $4^{atm},3$ + Air : $13^{atm},5$ (rapport entier des volumes des deux gaz 1 : 3,1);
Pression totale : $17^{atm},8$.

C'est-à-dire $4^{vol},3$ H et $13^{vol},5$ d'air pris sous la même pression.

		Pour 1gr de H.		Rendement d'azote
AzO^3H.	Az.	AzO^3H.	Az.	changé en acide.
0,055	0,012	0,48	0,105	3,4 millièmes

La dose d'acide azotique formée s'est accrue proportionnellement à la pression des deux gaz, et par conséquent elle est restée la même pour 1gr d'hydrogène brûlé, en présence d'un excès d'azote très considérable. J'ai montré plus haut comment, en opérant avec une dose beaucoup plus faible d'azote, la pression, agissant sur plusieurs systèmes où les rapports de poids des gaz composants sont les mêmes, tend à accroître l'acide azotique; mais elle le fait suivant une proportion plus lente, soit un tiers pour une variation de pression de 1 à 5 (exp. 9 à 25).

C. *Combustion dans l'air. Pression constante.*

Un bec d'hydrogène, à débit lent, a brûlé au centre d'un ballon entouré d'eau, dans lequel circulait un courant d'air :

Poids de l'hydrogène brûlé.	AzO^3H.	Pour 1gr d'hydrogène. AzO^3H.	Az.
	gr	gr	gr
(37) 0,435..... gr	0,000028	0,000064	0,000014
(36) 0,769.....	0,000056	0,000073	0,000016
(35) 0,288.....	Non dosable.		

Les doses d'acide azotique formées dans ce genre de combustion sont incomparablement plus faibles dans l'air que dans l'oxygène; elles ne s'élevaient qu'au millième de celles fournies dans l'expérience qui a donné avec ce dernier le plus fort rendement.

Elles sont d'ailleurs beaucoup plus faibles à pression constante et par combustion localisée qu'à volume constant et par explosion.

CINQUIÈME MÉMOIRE.

SUR LA FORMATION DE L'ACIDE AZOTIQUE DANS LES COMBUSTIONS;

Par M. BERTHELOT.

CONCLUSIONS.

CONDITIONS GÉNÉRALES. — RÔLE DE L'ÉLECTRICITÉ DANS LES SYSTÈMES OU LA TEMPÉRATURE N'EST PAS UNIFORME.

La formation de l'acide azotique dans les combustions donne lieu à des conclusions de nature diverses : les unes rentrent dans les considérations générales concernant le rôle de la pression, de la température, des proportions et masses relatives, dans les réactions chimiques : les autres concernent le rôle du refroidissement brusque et spécialement les phénomènes d'influence électrique, qui sont susceptibles de s'exercer dans ces mêmes réactions.

I. — Conditions générales des réactions.

Commençons par les premières, plus simples et plus faciles à saisir :

I. Soit d'abord la combustion du carbone :

1° Lorsque la combustion de cet élément est exécutée sous une pression et un volume donnés, avec un même mélange gazeux, la dose d'acide azotique formé est plus forte pour les poids les plus considérables du carbone.

2° Elle varie suivant les états du carbone (diamant, graphite, carbone amorphe); sans doute en raison de leur inégale facilité de combustion.

3° La dose d'acide azotique s'accroît beaucoup avec la pression, en opérant sur un même mélange gazeux, quoique la température de combustion varie peu avec la pression. Ce qui intervient ici c'est la *condensation de la matière*, et le résultat est conforme à mes expériences sur la formation des éthers dans l'état gazeux à diverses condensations (¹).

4° La combustion dans l'air, où l'azote prédomine sur l'oxygène, fournit beaucoup moins d'acide azotique que dans seulement l'oxygène mêlé de quelques centièmes d'azote. La chaleur totale est à peu près la même; mais la température développée est beaucoup plus basse, à cause de la nécessité d'échauffer l'excès d'azote.

II. Examinons maintenant la combustion du soufre :

1° Dans les combustions exécutées avec un même mélange gazeux, sous une pression et un volume donnés, la dose d'acide azotique formé est la plus forte sous la pression la plus considérable. Or la température développée dans ces conditions inégales de pression par la combustion du soufre est au contraire à peu près la même; ce qui manifeste le rôle de la pression gazeuse.

2° L'intervalle entre les divers poids d'azote oxydé, sous les pressions inégales qui ont été expérimentées, a été trouvé beaucoup moindre pour le soufre que pour le carbone. Par exemple, le poids de l'azote changé en acide

(¹) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3ᵉ série, t. LXVI, p. 59; 1862. — *Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 76. — *Voir* aussi les expériences de M. Lemoine, sur l'acide iodhydrique.

azotique, sous la pression d'une atmosphère, pendant la combustion d'un gramme de soufre, était la moitié du poids d'acide azotique formé pendant la combustion d'un gramme de carbone, sous la même pression. Tandis que sous la pression de 25 atmosphères, le rapport entre les poids d'azote oxydé pendant la combustion des mêmes poids de soufre et de carbone était le rapport de 1 à 11, dans les conditions de mes expériences.

3° La température théorique développée par la combustion du carbone serait à peu près supérieure d'un tiers à celle du soufre (pourvu qu'il n'y ait pas dissociation).

4° La dose d'acide azotique fournie par la combustion d'un poids donné de soufre dans l'air est à peu près proportionnelle à la tension de l'oxygène. Cependant la température développée est beaucoup plus basse dans l'air que dans l'oxygène presque pur.

5° La relation entre la formation de l'acide azotique et la tension de l'oxygène est bien différente pour le carbone que pour le soufre, et cette relation change au bénéfice du soufre, quand la tension de l'oxygène diminue. En d'autres termes, le poids d'azote combiné pendant la combustion du soufre dans l'air est plus considérable que dans celle du carbone; tandis qu'une relation inverse a été observée dans l'oxygène comprimé.

On voit par ces indications que si l'influence de la pression sur la combustion des deux éléments, soufre et carbone, est analogue, la loi de variation est bien différente.

III. Soit enfin la combustion de l'hydrogène. Dans ce cas les conditions des expériences ont pu être variées bien davantage que pour le carbone et le soufre.

1° Les deux gaz, hydrogène et oxygène, étant pris en proportion strictement équivalente, il ne se forme pas trace d'acide azotique, ni d'ammoniaque : d'où il résulte qu'il n'y a point partage entre l'hydrogène et l'azote vis-à-vis de l'oxygène.

2° La proportion d'acide azotique formé par la combus-

tion d'un même poids d'hydrogène, au sein d'un même mélange gazeux, croît régulièrement avec la condensation du système initial. Elle a presque doublé, lorsqu'on a décuplé la pression : ce qui accuserait une progression bien plus lente dans la formation de l'acide que dans la pression, résultat conforme d'ailleurs à mes observations sur les éthers.

3° Cependant la quantité de chaleur dégagée dans ces conditions est sensiblement la même et la température développée est aussi presque la même.

4° Si l'on fait varier progressivement la dose de l'oxygène, en accroissant la pression proportionnellement, la dose d'acide azotique s'accroît d'abord, quoique faiblement, et même un peu plus vite que la dose absolue d'azote. La formation de l'acide azotique passe ainsi par un maximum, puis elle diminue rapidement. Elle s'annule même, avant que l'on atteigne la proportion relative des deux gaz où la combustion explosive du système cesse d'avoir lieu; même en présence d'un excès d'oxygène.

Si nous comparons ces variations avec celles de la température, nous pouvons observer que la température développée doit aller en diminuant d'une manière continue et dès le début. Ainsi la marche de la combinaison est d'abord inverse de celle de la température; tandis qu'elle est au contraire corrélative de la dose d'oxygène, au début du moins. En effet, l'acide azotique double d'abord, tandis que la température baisse de moitié.

Si l'on continue à faire croître la proportion relative d'oxygène, on trouve que la dose d'acide formé baisse alors très rapidement; ce résultat manifeste une compensation qui s'établit entre l'influence chimique de l'excès d'oxygène et une action inverse, où concourent l'abaissement de température et la diminution de conductibilité électrique, double cause tendant à ralentir de plus en plus les réactions.

5° La dose d'acide azotique croît d'abord avec la dose d'azote dans le mélange gazeux, toutes choses égales d'ailleurs. Le phénomène passe par un maximum. Cette fois, la variation est surtout corrélative de l'abaissement dans les températures de combustion.

Observons d'une façon générale que la corrélation constatée par mes expériences entre l'accroissement de la dose d'acide azotique formée et l'accroissement de l'un ou de l'autre de ses composants, azote ou oxygène, lorsqu'on opère à volume constant, cette corrélation, dis-je, est conforme aux lois générales des équilibres chimiques. En effet, d'après ces lois, la quantité d'une combinaison, accomplie dans des conditions d'équilibre, est accrue par la présence d'un excès de l'un ou de l'autre de ses composants : c'est une relation que j'ai établie par mes recherches sur les éthers (¹), et qui a été vérifiée depuis dans une multitude de réactions.

Cependant le cas actuel offre quelque chose de particulier. En effet, il ne s'agit pas ici d'un équilibre chimique ordinaire, tels que ceux provoqués au sein d'un système fluide homogène, par l'opposition entre les énergies internes du système : c'est-à-dire entre les énergies chimiques proprement dites, et les énergies calorifiques extérieures, fournies par les milieux ambiants. Car mes expériences tendent à montrer qu'un semblable équilibre ne se développe pas, de façon à donner lieu à un certain partage de l'oxygène entre les deux éléments oxydables mis en présence, l'azote et l'hydrogène : au contraire les expériences de la seconde série montreraient qu'il suffit du moindre excès d'hydrogène pour que cet élément s'empare de tout l'oxygène, correspondant à son poids, et cela sans aucun partage appréciable.

(¹) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3ᵉ série, t. LXVI; et *Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 79.

II. — Sur quelques phénomènes chimiques développés dans un milieu dont les différentes régions sont portées a des températures très inégales.

En Chimie on a parfois recours à la méthode du refroidissement brusque, pour constater l'état d'un système, à une température élevée, les produits étant transportés subitement à une température beaucoup plus basse.

Tel est le cas de la trempe des métaux, connue depuis l'antiquité.

Tel est aussi le cas de certains changements isomériques, par exemple, la formation du soufre insoluble, déterminée seulement lorsque le corps a été porté à une température voisine de 160°, avant d'être refroidi subitement, d'après mes expériences ([1]).

Je citerai encore la formation subite à de hautes températures de l'acétylène et des carbures condensés, que l'influence prolongée de ces températures, et même de températures plus basses, est susceptible de détruire ([2]); tel est encore le cas des dissociations étudiées par H. Sainte-Claire Deville, au moyen du *tube* dit *chaud et froid*.

Je me suis souvent occupé de cet ordre de phénomènes; mais je demande la permission d'y revenir aujourd'hui et d'en approfondir davantage l'analyse, afin d'y mettre en évidence certaines influences méconnues jusqu'ici, spécialement celles des dégagements d'électricité, lesquels se produisent d'une façon nécessaire, au contact des masses gazeuses portées à des températures inégales.

Ces dégagements d'électricité ne constituent pas seulement des phénomènes d'ordre physique; mais leurs effets sont aussi chimiques, car ils ont pour résultat de développer, par influence électrique et décharge silencieuse, les réactions mêmes que développe l'effluve électrique dans

---

([1]) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. XLIX, p. 478; 1857.
([2]) *Essai de Mécanique chimique*, t. II.

les systèmes gazeux maintenus à de basses températures. J'insiste sur ce point, parce que l'apparition des composés complexes et altérables, formés sous l'influence de ces réactions électriques, traduit essentiellement des phénomènes développés, je le répète, à basse température. De tels produits se détruisent même souvent d'une façon explosive, pour peu qu'on en élève brusquement la température, et leur apparition n'offre aucune relation nécessaire avec celle des composés qui pourraient être engendrés normalement à la même température dans les régions chaudes du système.

Mettons d'abord en évidence les interprétations actuellement reçues dans l'étude de cet ordre de phénomènes, interprétations où d'ordinaire on n'a pas tenu un compte suffisant de la stabilité relative des composés manifestés.

En premier lieu, pour éviter toute confusion, je dirai que je n'ai pas l'intention de discuter ici en détail les phénomènes de trempe des métaux, phénomènes qui sont très complexes et correspondent en réalité à une série de transformations et d'équilibres temporaires, développés depuis les hautes températures jusqu'à la température ordinaire, pendant la période du refroidissement brusque. En raison de la vitesse relative de ces diverses transformations, vitesse qui est fonction de la température, et aussi en raison de la solidification qui survient à un certain moment, il se produit alors, dans le cours et surtout à la fin de la période de refroidissement, des systèmes plus ou moins instables.

Le soufre insoluble, observé à froid, fournit un exemple de cet ordre, mais plus simple, sa production étant corrélative d'un état isomérique spécial du soufre fondu. En effet, le soufre insoluble, obtenu par la trempe, ayant été d'abord isolé à froid, si on le porte de nouveau à 110° et si on le maintient à cette température, il revient très rapidement vers 110° au même état que le soufre cristallisé, simplement fondu par échauffement progressif depuis la température ordinaire. Si l'on maintient ce même soufre insoluble à une température constante, inférieure

à 110°, à mesure que cette température devient plus basse, on observe que le changement d'état devient aussi de plus en plus lent, jusqu'à exiger des années pour s'accomplir. J'ai constaté ces faits en observant le soufre insoluble préparé par moi-même, puis maintenu à la température ordinaire.

Les cas de ce genre sont nombreux en Chimie organique. Ainsi que je viens de le rappeler ils rentrent dans une théorie générale que j'ai eu occasion de développer bien des fois : à savoir la vitesse inégale de transformation des systèmes inverses, entre lesquels tend à s'établir un certain équilibre (¹). Chacun de ces systèmes tend vers cet équilibre, avec une vitesse qui est fonction de la température. Dès lors, à un moment donné, l'équilibre observé dépend de la vitesse relative de transformation des deux systèmes équivalents.

Il arrive même d'ordinaire que l'un des systèmes peut atteindre, par le fait du refroidissement, une température assez basse pour que toute transformation ultérieure cesse d'être appréciable. Elle exigerait alors un *travail préliminaire*.

A cet égard nous rentrons dans un ordre plus général de phénomènes. En effet les mêmes notions sont applicables à la plupart des réactions chimiques, dont le développement débute seulement à une basse température : sauf à s'accélérer à mesure que la température (supposée constante) est maintenue à un degré plus élevé. C'est ce travail préliminaire dont j'ai établi en 1865 (²) l'importance et la nécessité, et qui a été invoqué depuis bien des fois, en Mécanique chimique, sous des dénominations diverses (point de réaction, faux équilibres, etc.).

(¹) *Voir* notamment mes observations relatives aux éthers : *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3ᵉ série, t. LXVI, p. 39; 1862.

(²) *Voir* mon Cours du Collège de France, *Revue des cours scientifiques*, 1865, et surtout *Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 7, 39 et 91.

III. — Intervention de l'électricité.

Les notions qui précèdent sont claires et conformes à la plupart des observations; mais elles me paraissent incomplètes et il est nécessaire de faire intervenir des idées toutes nouvelles, si l'on essaie d'expliquer les phénomènes qui se passent dans des milieux dont les différentes régions se trouvent à des températures inégales. Les idées que je vais exposer tendent en effet à établir, au moins dans certains cas, que les corps simples ou composés, que l'on observe, dans un système donné, à la suite d'un refroidissement brusque, et particulièrement dans des systèmes gazeux, n'ont pas été formés en réalité au sein des régions soumises aux plus hautes températures; mais il est probable qu'ils prennent naissance de préférence dans les régions froides.

En effet, les réactions accomplies au sein de gaz préexistants, employés en excès, aussi bien que les réactions où des gaz nouveaux prennent naissance, toutes ces réactions, dis-je, soit en raison de leur caractère chimique même, ou bien en raison du contact des gaz avec d'autres corps solides ou liquides mauvais conducteurs et de composition différente, sont susceptibles de provoquer la formation de champs électriques : champs continuellement variables comme position, étendue et intensité. Ces champs sont d'ailleurs entourés de couches gazeuses plus froides et plus diélectriques.

Il en est de même des inégalités de température, qui se produisent entre les différentes portions d'une même masse gazeuse; ou bien entre cette masse et les corps solides de même composition, mis en contact avec elle.

Ainsi, dans les réactions chimiques en général, il convient d'envisager séparément :

1° Les énergies mises en jeu dans un milieu physiquement homogène et maintenu à une température constante;

2° Les énergies qui interviennent, tant dans un milieu physiquement hétérogène, que dans un milieu homogène, les diverses régions de ce milieu se trouvant à des températures inégales. Dans ces derniers cas et particulièrement lorsque certaines régions gazeuses possèdent la température ordinaire, on voit, je le répète, apparaître des champs électriques, et autour de ces champs, les phénomènes d'effluve et d'influence électriques, susceptibles de produire des effets physiques et chimiques inattendus. Ils fournissent notamment l'énergie nécessaire à la genèse des corps endothermiques, tels que les oxydes de l'azote, l'ozone, l'acide persulfurique, l'azotite d'ammoniaque, etc.

Il y a là tout un ordre d'expériences, de considérations et de déductions nouvelles, fort importantes pour la Mécanique chimique et qui expliquent bien des formations jugées jusqu'ici paradoxales.

Pour nous borner aux phénomènes étudiés dans le présent travail, l'influence de l'électricité, celle de l'effluve électrique en particulier, pour déterminer la combinaison de l'azote et de l'oxygène, est certaine et établie par un grand nombre d'expériences. Dès lors une semblable influence peut être regardée comme établie dans le cas des combustions du carbone, du soufre et de l'hydrogène, en raison de l'existence des champs électriques que je viens de signaler : la formation des oxydes de l'azote en est la conséquence. L'existence de semblables effets attribuables à l'électricité est confirmée, en outre, par la formation de l'ammoniaque, ou, plus exactement, de l'azotite d'ammoniaque, constatée en petite quantité, et que j'ai reconnue dans les combustions du carbone et du soufre. Une semblable formation est tout à fait conforme à l'absorption de l'azote par l'eau avec formation d'azotite d'ammoniaque, sous l'influence de l'effluve électrique (¹).

(¹) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5ᵉ série, t. XII, p. 445; 1877.

Le fait même de l'oxydation plus forte de l'azote, dans un milieu où la pression de l'oxygène est plus grande, pourrait être attribué, jusqu'à un certain point, à l'accroissement que cette pression produit dans la résistance électrique du milieu. En effet, un semblable accroissement de pression joue un rôle non douteux pour augmenter à la fois l'intensité et le rendement absolu des réactions chimiques accomplies par l'effluve électrique.

L'intervention de l'électricité dans les phénomènes qui accompagnent l'oxydation du soufre paraît encore manifeste dans les circonstances suivantes :

1° La combustion du soufre dans l'oxygène, même sec, donne toujours naissance à une dose notable d'acide sulfurique anhydre, SO^3, simultanément avec l'acide sulfureux, produit principal.

2° J'ai même eu l'occasion, il y a quelques années, de signaler en outre la formation simultanée d'un peu d'acide persulfurique, S^2O^7, dans ces mêmes combustions.

Or l'acide sulfureux sec et l'oxygène pur ne se combinent pas directement et sans intermédiaire, — ni à froid ni à chaud, — malgré le caractère exothermique de la combinaison : c'est ce qui résulte des expériences spéciales que j'ai faites lorsque j'étudiais cette réaction (1).

Au contraire, la combinaison de l'oxygène soit avec l'acide sulfureux sec, soit avec l'anhydride sulfurique, a lieu aisément sous l'influence de l'effluve électrique.

A fortiori, ni l'acide sulfureux sec, ni l'acide sulfurique anhydre ne s'unissent directement à l'oxygène pour former l'acide persulfurique, composé dont la formation est d'ailleurs endothermique (du moins à partir de l'acide sulfurique hydraté). C'est, au contraire, par l'influence de l'électricité, agissant sous forme d'effluve ou de cou-

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. XII, p. 315; 1879. On sait que la présence du platine suffit pour déterminer cette combinaison, sans doute par l'intermédiaire des gaz condensés et plus ou moins combinés avec ce métal.

rant, que j'ai obtenu la synthèse de l'acide persulfurique. Son apparition dans les combustions du soufre, aussi bien que celle de l'acide sulfurique anhydre, sont dès lors attribuables à une action électrique.

Ainsi que je l'ai dit plus haut, dans l'oxydation des métaux, fer et zinc, je n'ai pas observé la formation de l'acide azotique, malgré les températures extrêmement élevées que développe l'inflammation de ces métaux dans l'oxygène. Or si la formation de l'acide azotique dans les combustions était attribuable uniquement à la haute température de celles-ci, on ne voit pas pourquoi les métaux n'en formeraient pas autant et plus que le carbone et le soufre.

Au contraire, les résultats négatifs qui ont été observés s'expliquent, si l'on remarque combien les conditions relatives à l'électricité développée sont différentes, suivant que l'on fait intervenir des corps combustibles qui sont mauvais conducteurs à basse température, tels que le soufre et le carbone, ou des corps bons conducteurs, même à froid, tels que le fer et le zinc. Elles ne sont pas moins différentes si l'on envisage les produits, ceux-ci étant gazeux dans le cas du carbone et du soufre; tandis que les oxydes de fer et de zinc se condensent à l'état disséminé de fumées solides, formées de poudres impalpables, au sein des gaz de la combustion. Ces poudres sont particulièrement susceptibles de décharger les gaz électrisés, d'après les dispositions adoptées pour les expériences actuelles; notamment parce que ces fumées sont hygrométriques et qu'elles flottent après refroidissement, au sein de gaz saturés par de la vapeur d'eau. Or on connaît l'aptitude de cette dernière vapeur à se condenser sur les corps pulvérulents hygrométriques. Telles sont sans doute les causes de la différence des réactions observées relativement à la formation des combinaisons de l'azote dans les combustions du carbone et du soufre, d'une part, et des métaux de l'autre.

Venons à la combustion de l'hydrogène.

En premier lieu, la formation de l'acide azotique dans la combustion de l'hydrogène n'est en relation directe ni avec la chaleur dégagée, lorsqu'on opère sous différentes pressions; ni avec la température développée. On est ainsi conduit à y faire intervenir quelque influence de l'électricité.

J'ai montré plus haut que les équilibres qui règlent la formation de l'acide azotique s'exerceraient seulement entre l'azote et l'oxygène, sans que l'hydrogène y participe. Ils paraissent dépendre surtout de certaines actions électriques, déterminées à la fois par les inégalités de température et de conductibilité électrique des systèmes. De semblables actions sont de l'ordre de celles qui agissent, dans le cas de l'effluve électrique, pour déterminer la combinaison directe de l'azote avec l'oxygène, l'hydrogène, les carbures d'hydrogène : il y a là toute une famille d'équilibres dont je n'ai cessé de poursuivre l'étude depuis bien des années.

Or dans le cas des expériences actuelles, ces équilibres présentent un caractère tout spécial, qui n'a jamais été observé dans les réactions chimiques accomplies *sur un système gazeux maintenu à une température constante et uniforme dans toutes ses parties*, je veux parler de la formation des combinaisons endothermiques. En fait, dans tous les exemples de ce dernier genre qui ont été l'objet d'observations exactes, les combinaisons endothermiques *et qui demeurent telles à la température de l'observation* (malgré les changements d'état physique, de condensation polymérique et les variations des chaleurs spécifiques), de telles combinaisons endothermiques, dis-je, ne donnent lieu dans aucun cas connu à des phénomènes d'équilibre. Lorsqu'on les maintient à une température constante suffisamment élevée, tantôt elles subsistent, tantôt elles se décomposent peu à peu, ou subitement, mais en totalité; sans que les éléments, dans l'état où ils sont ainsi régénérés, manifestent aucune tendance à reproduire par une réaction inverse et à la même température, la combinaison détruite.

Jusqu'ici les équilibres chimiques déterminés par une action calorifique simple, je veux dire par une élévation de température uniforme pour le système entier mis en expérience, ont été observés seulement sur des combinaisons exothermiques, c'est-à-dire qui dégagent de la chaleur dans les conditions mêmes où elles prennent naissance par la réunion de leurs éléments. De telles combinaisons sont, par conséquent, d'une part décomposables, dans ces conditions, par dissociation notamment, avec absorption de chaleur; tandis que, d'autre part, elles sont régénérables en sens inverse par les mêmes éléments, pendant le refroidissement, avec dégagement de chaleur.

Mais il en est tout autrement lorsqu'on fait intervenir l'électricité, ainsi que je l'ai établi par de nombreux exemples, notamment depuis que j'ai réalisé la synthèse électrique de l'acétylène et de l'acide cyanhydrique : j'ai établi ce rôle spécial de l'électricité pour emmagasiner des énergies chimiques, spécialement par une multitude d'expériences sur la combinaison électrique de l'azote libre avec les carbures d'hydrogène et les autres composés organiques. L'étincelle électrique, et surtout l'effluve, — phénomène assimilable à une multitude de décharges silencieuses, propagées au sein d'un milieu diélectrique, — déterminent à la fois deux ordres de phénomènes opposés, je veux dire la combinaison directe entre les éléments : par exemple, la combinaison de l'azote avec l'oxygène, avec l'hydrogène, avec l'eau, avec les carbures d'hydrogène; et d'autre part les phénomènes inverses de décomposition des mêmes composés. Cela a lieu, aussi bien pour les composés exothermiques que pour les composés endothermiques, l'électricité fournissant dans tous les cas l'énergie convenable. De là résulte toute une famille d'équilibres électrochimiques, d'une nature différente des équilibres calorifiques, quant à leur mécanisme et aux énergies qui y interviennent.

Il est essentiel d'insister sur ce point que ces nouveaux

équilibres électriques se manifestent particulièrement dans les systèmes gazeux, dont les différentes portions se trouvent portées à des températures inégales; conditions particulièrement favorables au développement des champs électriques et des actions d'influence qui en résultent.

On peut même pénétrer plus avant dans le mécanisme de ces dernières actions. En effet, peut-être convient-il d'envisager ici ce que l'on appelle aujourd'hui l'*ionisation* des gaz :

Soit que ce mot désigne d'une façon précise la séparation effective de la molécule diatomique de l'azote et de la molécule diatomique de l'oxygène en deux atomes simples;

Soit qu'on l'applique d'une façon plus vague à ces transformations préalables, accompagnées d'un emmagasinement d'énergie, que traduisent les variations des chaleurs spécifiques; et cela avant même qu'il y ait dissociation, c'est-à-dire séparation complète des atomes combinés. J'ai mis en évidence dès 1865 ces transformations, antérieures à la décomposition proprement dite, dans l'échauffement progressif de l'acide carbonique (¹) et j'ai interprété de la même manière les expériences que j'ai faites, avec M. Vieille, sur la variation des chaleurs spécifiques des gaz élementaires, à partir des très hautes températures (*Thermochimie : Données et lois numériques,* t. I, p. 44 et 98).

Entrons dans quelques détails, afin de préciser les idées, en parlant d'abord de la transformation des éléments polymérisés en molécules monomères gazeuses, sans discuter d'ailleurs le groupement mono ou diatomique de ces dernières molécules; puis j'indiquerai comment, l'ionisation proprement dite de l'oxygène, c'est-à-dire la réduction de ses molécules normales diatomiques en molécules dissociées monoatomiques, peut intervenir dans certaines réactions.

Une semblable transformation, un semblable emmagasinement d'énergie est surtout susceptible d'être provoqué dans les conditions où interviennent à la fois les très hautes

(¹) *Essai de Mécanique chimique,* t. I, p. 337. — *Thermochimie : Données et lois numériques,* t. I, p. 89; 1897.

températures et l'électricité qui les produit. C'est ce que j'ai montré pour la synthèse de l'acétylène. En effet, cette synthèse, à la température ordinaire, serait accompagnée par une absorption de chaleur, $-58^{Cal},1$ pour 2 atomes de carbone diamant unis à 2 atomes d'hydrogène. Mais, vers la température de 4000°, où la synthèse a lieu réellement, le carbone qui entre en combinaison n'est plus le carbone solide, élément polymérisé, mais son monomère, le carbone gazeux, régénéré sous l'influence du flux électrique. C'est ce qui résulte à la fois de l'analyse spectrale et de la détermination des points d'ébullition du carbone. Or les inductions les plus fortes tendent à établir que la combinaison directe du carbone gazeux et de l'hydrogène gazeux a lieu au contraire avec dégagement de chaleur ([1]), c'est-à-dire avec son caractère normal.

La même interprétation est applicable aux réactions des autres éléments polymérisables qu'une élévation de température, développée soit par simple échauffement, soit par action électrique, ramène à leur état monomère diatomique. Tel est le soufre ramené au-dessus de 800° à l'état de molécule gazeuse normale S^2. Tels sont également le sélénium, l'arsenic, etc.

Une interprétation analogue pourrait être également donnée de la formation de l'ozone, si cette formation avait été réellement constatée aux très hautes températures : ce qui d'ailleurs n'a jamais eu lieu en réalité, ainsi que je le dirai tout à l'heure. Quoi qu'il en soit, on serait autorisé à faire intervenir ici la chaleur de combinaison de 3 molécules monoatomiques isolées d'oxygène entre elles afin de constituer l'ozone : pour discuter la question à ce point de vue, il suffirait de faire intervenir la chaleur absorbée par la séparation de la molécule diatomique O^2 en 2 atomes simples. A la vérité, cette quantité de chaleur est inconnue.

([1]) *Thermochimie : Données et lois numériques*, t. I, p. 14. — *Ann. de Chimie et de Physique*, 7e série, t. IV, p. 157.

Nous connaissons seulement la variation de la chaleur spécifique de l'oxygène entre 1600 et 4600. Telle qu'elle résulte de nos expériences avec M. Vieille, elle répondrait à elle seule à $4,8 \times 3000 = 14400^{cal}$. En admettant que cette valeur représente l'énergie emmagasinée dans un commencement d'ionisation, c'est-à-dire dans le travail qui précéderait la séparation de la molécule diatomique O^2 en 2 atomes simples, la séparation totale absorberait une quantité de chaleur, $Q > 14^{Cal},400$. Réciproquement la recombinaison de 3 atomes d'oxygène, à l'état d'ozone, dégagerait $Q_1 > 21^{Cal},600$. Il suffirait dès lors que la différence $Q_1 - 21,6$ surpassât 9^{Cal} pour rendre compte de la formation endothermique de l'ozone.

Mais je ne crois pas indispensable de faire intervenir de semblables hypothèses. En effet, la formation de l'ozone, observée, dit-on, par l'aspiration des gaz intérieurs de la flamme [1], cette même formation de l'ozone, constatée, d'autre part, au moyen du tube chaud et froid, aux dépens de l'oxygène échauffé au rouge vif, par MM. Troost et Hautefeuille, enfin j'ajouterai même certaines des dissociations supposées par H. Sainte-Claire Deville et constatées à l'aide du même artifice, tous ces phénomènes, dis-je, peuvent être expliqués d'une façon beaucoup plus simple. Il suffit d'admettre que de telles formations n'ont pas eu lieu, comme on l'a supposé jusqu'ici, dans la région chaude des systèmes gazeux; mais, au contraire, dans la région froide et, pour préciser, en vertu des actions électriques que développe l'effluve. Celle-ci intervient en effet d'une manière nécessaire, en raison des dégagements électriques produits entre les masses gazeuses échauffées et les masses refroidies qui leur sont contiguës.

Ajoutons d'ailleurs que l'épaisseur de la couche gazeuse qui joue le rôle de diélectrique dans les tubes à effluve est précisément du même ordre de grandeur, ou plutôt de

(1) Dans ces conditions, les gaz aspirés contiennent les oxydes de l'azote, ce qui a pu donner lieu à quelque confusion.

petitesse, que l'épaisseur de la couche gazeuse refroidie au contact du tube, au sein duquel circule un courant d'eau froide, dans les expériences de dissociation.

Une interprétation identique est assurément applicable à la transformation de l'acide carbonique en oxygène et oxyde (ou plutôt sous-oxyde) de carbone ([1]), transformation facile à constater dans la réaction de l'effluve. Or une semblable transformation est susceptible de se produire par action électrique au voisinage de la partie *froide* du système chaud et froid. D'après cette interprétation nouvelle, l'apparition de traces d'oxyde de carbone ne fournirait aucune preuve certaine de l'état de dissociation de l'acide carbonique dans la région chaude.

Enfin la même interprétation, je le répète, s'applique à la transformation de l'oxygène en ozone; celle-ci étant susceptible de se reproduire dans la région froide, au sein de la couche gazeuse qui se trouve en contact avec le tube où l'eau circule. Elle aurait lieu sous la seule influence de l'effluve, sans qu'on puisse en tirer aucune preuve certaine de la préexistence de cet ozone dans la région chaude.

Il y a donc là tout un nouvel ordre d'effets, inaperçus jusqu'à présent et qui tendent à ramener l'origine des réactions endothermiques, observées au moyen du tube chaud et froid, à des phénomènes d'influence électrique. Ce sont en effet des phénomènes constatés d'ores et déjà d'une façon rigoureuse : et l'on ne saurait contester qu'ils se produisent d'une manière nécessaire dans un système gazeux dont les différentes portions sont portées à des températures inégales.

En particulier, la formation de combinaisons endothermiques de l'azote pendant les combustions, quoique plus complexe que celle de l'ozone, parce que les énergies développées par la combustion même y jouent un rôle indubitable, cette formation, dis-je, se rattache, au moins en partie, à l'intervention des énergies électriques.

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. XXIV, p. 126; 1891.

SUR L'OR ÉGYPTIEN;

PAR M. BERTHELOT.

Dans les plus anciens temps, on exploitait directement l'or natif, recueilli dans les alluvions, lequel est ordinairement allié avec une certaine dose d'argent. Quand cette dose surpasse quelques centièmes, l'or présente une teinte blanchâtre : il prenait alors le nom d'*electrum* chez les Grecs, ou *asem* chez les Égyptiens (¹). C'est à une époque beaucoup plus récente que l'on apprit à séparer l'argent de l'or et à obtenir ce dernier métal dans l'état de pureté. En Lydie, là où furent fabriquées les premières monnaies, cette époque peut être fixée d'après l'analyse des échantillons de ces monnaies conservés. Il s'agit de l'époque de Crésus : les monnaies antérieures aux Créséides sont alliées d'argent. Le procédé employé pour séparer l'or de l'argent est d'ailleurs décrit dans Pline : c'est la cémentation par voie sèche du métal en feuilles, stratifié avec un mélange de chlorure de sodium et de sulfate de fer (²). L'argent redissous est éliminé à l'état de chlorure double : l'or reste. Ce procédé a été employé dans l'antiquité et pendant tout le moyen âge, jusqu'au commencement du XVIᵉ siècle, époque à laquelle les hôtels des monnaies commencèrent à opérer la séparation des deux métaux par voie humide, suivant des procédés encore usités de notre temps et dont la description est donnée pour la première fois dans des écrits datés du milieu du XIVᵉ siècle (³).

Il résulte de la connaissance de ces faits que l'on peut,

(¹) *Introduction à l'étude de la Chimie des anciens*, p. 62; 1889. Chez Steinheil.

(²) Même Ouvrage, p. 14 et 15.

(³) *Histoire de la Chimie au moyen âge*, t. I, p. 165; 1893.

Voir dans la *Collection des anciens Alchimistes grecs* (1888), le Traité intitulé : *Sur la très précieuse et célèbre orfèvrerie*, dans un manuscrit daté de 1478, Traité qui renferme des recettes de toute époque. A la page 308 de la traduction, on lit la recette par voie sèche

jusqu'à un certain point, tirer argument de la présence ou de l'absence de l'argent dans un échantillon pour établir la date relative de sa fabrication. Les échantillons les plus anciens contiennent de l'argent; les échantillons purs sont d'ordinaire plus modernes : sous cette réserve, cependant, qu'il existe dans la nature certains minerais d'or exempts d'argent, beaucoup plus rares à la vérité.

J'ai pensé qu'il y aurait quelque intérêt à contrôler ces inductions par l'analyse d'échantillons bien datés, tirés des tombeaux égyptiens : les feuilles d'or qui entourent certaines momies sont particulièrement indiquées pour une semblable recherche. Mon ami et Confrère M. Maspero, actuellement directeur du Musée des Antiquités en Égypte, a bien voulu me fournir quelques échantillons convenables. Le nombre en est malheureusement trop limité jusqu'ici pour permettre de préciser rigoureusement la date vers laquelle l'or a commencé à être purifié complètement d'argent. Aussi je donne les analyses suivantes surtout à titre d'indication :

1. — *Feuilles d'or de la* VIe *dynastie.*

Or	92,3	92,2
Argent	3,2	3,9
	95,5	96,1
Matières organiques, etc.	4,5	3,9

Absence d'étain, de plomb, de cuivre, etc. Fer en proportion presque insensible.

2. — *Feuilles d'or de la* XIIe *dynastie.*

Or	90,5	90,0
Argent	4,5	»
	95,0	
Matières organiques, etc.	5,0	

du cément royal. A la page 318, on trouve une autre recette pour séparer l'or de l'argent par voie humide, au moyen d'un mélange de sel ammoniac et de sel de nitre. Puis vient une autre recette avec l'eau forte, préparée en distillant un mélange de sel de nitre, d'alun et de vitriol romain.

Pas d'autre métal en proportion sensible.

3. — *Feuilles d'or de l'époque persane.*

Or.................................... 99,8

On voit que le seul or pur est celui de l'époque persane, c'est-à-dire de l'époque où l'on connaissait en Orient l'art de séparer l'or de l'argent. Mais l'intervalle entre les deux dernières analyses se rapportant à une dizaine de siècles, il sera utile d'établir des termes de comparaison intermédiaires.

ACTION DES SULFURES ALCALINS SUR LE FERROCYANURE DE POTASSIUM;

PAR M. BERTHELOT.

Si l'on fait réagir dans le calorimètre, à 13°, une dissolution étendue de ferrocyanure de potassium ($Cy^6 Fe K^4 = 8^l$) sur une solution de sulfure de sodium ($2 [Na^2 S] = 4^l$), aucune variation thermique ne se manifeste. Cependant il se produit une réaction lente : la liqueur prend peu à peu une teinte verdâtre, d'abord presque insensible. Au bout de quelques jours, il s'y est formé un précipité noir, très net, de sulfure de fer. Mais la proportion en est trop faible pour que l'on puisse déterminer la réaction véritable qui s'est accomplie.

La signification générale en est d'ailleurs facile à concevoir ; le ferrocyanure tendant à être dissocié pour une faible portion en cyanures simples, par le dissolvant, et le cyanure de fer qui en résulterait étant changé à mesure en sulfure et cyanure de sodium. Mais la dose du cyanure alcalin ainsi produit ne tarde pas à atteindre une limite d'équilibre qui arrête la dissociation du sel double.

ACTION DE L'EFFLUVE ÉLECTRIQUE SUR LE PERFLUORURE DE SOUFRE ;

Par M. BERTHELOT.

M. Moissan ayant eu l'obligeance de me remettre une trentaine de centimètres cubes de perfluorure de soufre, j'ai soumis ce gaz à l'action de l'effluve, dans mes appareils ordinaires. La bobine d'induction était alimentée par un courant de 6 volts. Au bout de quatre heures, il n'y avait pas de changement de volume appréciable. Cependant on observait sur le tube intérieur des indices de réaction, attribuables peut-être à quelques traces de matières étrangères.

En tout cas la stabilité du perfluorure de soufre se retrouve dans cet essai, comparable à celle des fluorures de bore et de silicium.

Le perfluorure de soufre n'est absorbé en proportion notable ni par le brome, ni par le chlorure cuivreux acide, ni par le thiophène.

OBSERVATIONS SUR LA RÉACTION ENTRE L'OXYGÈNE ET L'OXYDE DE CARBONE EN PRÉSENCE DES ALCALIS ;

Par M. BERTHELOT.

Un mélange d'oxyde de carbone et d'oxygène à volumes égaux, renfermant $9^{cc},4$ d'oxygène (à 12° et sous la pression $0^{m},752$), a été mis en présence d'une solution concentrée de potasse, le 7 février 1899.

Le 16 mai 1900, il restait $9^{cc},4$ d'oxygène pur (à 15° et sous la pression $0^{m},758$). Tout l'oxyde de carbone avait disparu dans les gaz, étant passé dans le liquide sous la forme de formiate.

Il résulte de ces mesures que la combinaison lente de

l'oxyde de carbone avec la potasse, à la température ordinaire, n'entraîne aucune proportion d'oxygène, avec formation de carbonate. En outre, on voit que le formiate de potasse n'absorbe pas l'oxygène.

La même observation répétée à 100° (durée 14^h), a fourni également un résultat négatif.

Enfin l'oxyde de carbone mêlé d'oxygène, en présence de l'ammoniaque concentrée, soit à froid (durée 15 mois), soit à 100° (durée 14^h), n'a pas formé d'acide carbonique (c'est-à-dire de carbonate d'ammoniaque). L'absorption de l'oxyde de carbone lui-même était faible.

Je rappellerai que, d'après mes expériences antérieures, *l'oxyde de carbone et l'oxygène secs ou humides ne se combinent en aucune façon à froid sous l'influence de la lumière du jour, ou de la lumière solaire.* (Ce Recueil, 7e s., t. XV, p. 350, 1898.)

ACTION LENTE DU GAZ BROMHYDRIQUE SUR LE VERRE;

PAR M. BERTHELOT.

Ayant exposé du gaz bromhydrique très pur, en tubes scellés, à l'influence solaire pendant 50 jours, je n'ai observé aucune altération du composé.

Mais le tube ayant été conservé ensuite pendant deux ans, il s'y est formé une goutte d'un liquide sirupeux. J'ai constaté, en cassant la pointe fine du tube sur le mercure, que la tension du gaz bromhydrique avait diminué de 2,6 centièmes. Le liquide était constitué par une solution aqueuse d'acide bromhydrique; l'eau ayant été formée par la réaction lente de ce gaz sur les silicates (et sulfates?) alcalins constitutifs d'une portion du verre.

Cette expérience a été répétée deux fois, c'est-à-dire sur deux échantillons, préparés séparément et placés dans des conditions un peu différentes.

GENÈSE DES COMPOSÉS TERPÉNIQUES DANS LES VÉGÉTAUX.

PAR M. E. CHARABOT.

INTRODUCTION.

Lorsqu'on étudie la composition des huiles essentielles, on est frappé de ce fait que les mêmes combinaisons terpéniques oxygénées sont généralement accompagnées des mêmes hydrocarbures.

Souvent, l'un des principes oxygénés étant un alcool de l'une des formules : $C^{10}H^{18}O$, $C^{10}H^{20}O$, ou $C^{15}H^{26}O$, cet alcool diffère par les éléments de l'eau de l'un des hydrocarbures qui l'accompagnent : linalol $C^{10}H^{18}O$ et limonène $C^{10}H^{16}$; bornéol $C^{10}H^{18}O$ et camphène $C^{10}H^{16}$; alcools sesquiterpéniques $C^{15}H^{26}O$ et sesquiterpènes $C^{15}H^{24}$.

Souvent aussi, l'un des constituants terpéniques oxygénés étant une aldéhyde ou une cétone, on rencontre à côté de lui un hydrocarbure qui n'en diffère que par un atome d'oxygène : citral $C^{10}H^{16}O$ et limonène $C^{10}H^{16}$.

Il arrive, enfin, que la formule d'un principe oxygéné se déduit de celle d'un hydrocarbure qui l'accompagne constamment dans les huiles essentielles par la substitution d'un atome d'oxygène à deux atomes d'hydrogène : carvone $C^{10}H^{14}O$ et limonène $C^{10}H^{16}$.

Le même végétal renferme le plus souvent, à côté d'un ou de plusieurs terpènes, des alcools terpéniques, leurs éthers, les aldéhydes ou les cétones correspondant à ces alcools, et, d'une manière plus générale, un ensemble de composés que l'on peut facilement faire dériver les uns des autres.

A la suite de ces remarques, un problème se pose naturellement qui consiste à saisir le mécanisme à l'aide duquel les constituants d'une même huile essentielle se forment aux dépens les uns des autres chez la plante.

J'ai essayé d'apporter une solution directe à cette question qui intéresse, non seulement la science pure, mais aussi ses applications. Au cours de mes recherches, d'autres problèmes ont surgi consistant, les uns à donner aux phénomènes observés une signification physiologique, les autres à déterminer l'influence de telle ou telle fonction végétale sur le sens des réactions chimiques modifiant, au sein de la plante, la nature des composés terpéniques.

On sait que les cellules végétales renferment une multitude d'agents transformateurs de la matière, capables de produire les phénomènes les plus divers : hydratations. déshydratations, oxydations, réductions, isomérisations, Le rôle de ces agents multiples dépend en grande partie de la façon dont s'alimente la plante et des organes qui y prennent le plus de développement.

Toute cause capable de modifier les conditions de travail du contenu cellulaire est susceptible d'excercer par là même une influence plus ou moins profonde sur la nature ou sur les proportions des produits qui y sont élaborés, et, en particulier, des composés de la série terpénique.

Quelle est alors la nature des transformations que subissent ces substances selon que l'on fait varier telle ou telle cause modificatrice? Il nous est, dans l'état actuel de nos connaissances, impossible d'aborder directement cette question. Il faudra, auparavant, connaître la genèse des composés terpéniques et déterminer les conditions qui président à leur évolution chez la plante. L'histoire et la constitution de la plupart de ces corps sont aujourd'hui suffisamment connues pour que la solution des problèmes que je viens de poser puisse découler de l'étude du développement progressif des huiles essentielles dans les végétaux.

Pour étudier leur genèse, les composés terpéniques considérés seront divisés en trois groupes de corps coexistant dans les plantes :

I. *Éthers d'alcools terpéniques, alcools terpéniques, aldéhydes correspondantes, terpènes.*

II. *Éthers composés, alcools secondaires, cétones correspondantes.*

III. *Éthers composés, alcools terpéniques, cétones ne correspondant pas immédiatement à ces alcools.*

L'étude de la genèse de chacun de ces groupes de composés fera l'objet d'un Chapitre spécial. J'exposerai, finalement, les conclusions générales qui se dégagent de mon travail.

Qu'il me soit permis, avant d'entrer en matière, d'accomplir un devoir sacré, celui de reporter à la mémoire de Charles Friedel, le vénéré Maître sous la direction duquel j'ai effectué mes premières recherches, mes sentiments de profonde reconnaissance.

Depuis le jour où j'ai dirigé mes efforts vers l'étude de la Chimie des terpènes, mon cher Maître M. le professeur Haller n'a cessé de me prodiguer ses précieux encouragements et ses conseils éclairés. Je le prie de recevoir le témoignage de ma plus vive gratitude et de mon plus respectueux attachement.

PREMIÈRE PARTIE.

TERPÈNES, ALCOOLS TERPÉNIQUES, LEURS ÉTHERS, ALDÉHYDES CORRESPONDANTES.

Les composés terpéniques dont j'aurai, dans la première Partie de mon Travail, à suivre la progression ou la régression sont les suivants : 1° des *terpènes*, $C^{10}H^{16}$ (limonène et dipentène); 2° deux *alcools terpéniques*, $C^{10}H^{18}O$ (linalol et géraniol); 3° des *éthers* de ces alcools terpéniques; 4° le citral, *aldéhyde* correspondant au géraniol.

Je ferai remarquer, dès à présent, que les essences qui ne contiennent pas des proportions notables d'alcools primaires ou secondaires, c'est-à-dire d'alcools susceptibles de donner des aldéhydes ou des cétones par oxydation, ne renferment pas non plus, parmi leurs constituants, des principes de nature aldéhydique ou cétonique. Tel est le cas des deux premières essences dont j'étudierai, dans ce Chapitre, le développement progressif : ces essences contiennent principalement, comme composé alcoolique, du linalol, alcool tertiaire. Toutefois, le *linalol* est susceptible de s'isomériser pour donner naissance au *géraniol,* alcool primaire, dont l'aldéhyde correspondante est le *citral.*

Méthodes d'analyse et de calcul.

Je vais tout d'abord indiquer les méthodes d'analyse et de calcul que j'ai employées dans les recherches qui vont être exposées.

Pour doser l'acétate de linalyle j'emploie le procédé bien connu qui consiste à chauffer au bain-marie, pendant une demi-heure, 2^{gr} ou 3^{gr} du produit à analyser avec un volume convenable de potasse alcoolique demi-normale et à titrer ensuite l'excès d'alcali au moyen d'une solution demi-normale d'acide sulfurique (¹).

Si p est le poids d'essence mis en jeu et n le nombre de centimètres cubes de potasse demi-normale consommés, le nombre de milligrammes de potasse KOH nécessaires pour saponifier 1^{gr} d'essence, nommé *coefficient de saponification,* sera

$$S = \frac{28n}{p}.$$

Ce nombre étant connu, la proportion d'éther exprimée en centièmes et calculée en $CH^3.COOC^{10}H^{17}$ sera

$$\frac{19,6}{56}.S = 0,35S$$

(¹) Charabot, Dupont et Pillet, *Les huiles essentielles et leurs principaux constituants,* p. 29.

et la proportion en centièmes, d'alcool combiné,

$$\frac{15,4}{56}.S = 0,275S$$

ainsi que le montre l'équation

$$CH^3-CO\,OC^{10}H^{17} + KOH = CH^3-CO^2K + C^{10}H^{18}O.$$

Le linalol, à cause de la facilité avec laquelle il se déshydrate, ne peut se doser d'une façon rigoureuse par acétylation et saponification successives. En outre, les nombres trouvés dépendent à la fois du volume de l'anhydride acétique mis en jeu et du temps pendant lequel on chauffe le produit. Les meilleurs résultats s'obtiennent en opérant de la façon suivante :

On chauffe à une douce ébullition, pendant deux heures, 10^{cc} du produit à analyser avec 10^{cc} d'anhydride acétique et 1^{gr} d'acétate de sodium fondu. On laisse refroidir, on élimine l'excès d'anhydride acétique par des lavages, d'abord à l'eau, puis au carbonate de sodium dilué, enfin à l'eau distillée jusqu'à réaction neutre. On sèche ensuite le produit sur du sulfate de sodium anhydre et l'on y dose l'éther par la méthode connue.

Si n est le nombre de centimètres cubes de potasse demi-normale nécessaires pour la saponification, p le poids en grammes du produit acétylé employé, la proportion en centièmes de l'alcool contenu dans le *produit primitif* sera donnée par la formule

$$\frac{\frac{n}{2} \times \frac{M}{10}}{p - \frac{n}{2} \times 0,042},$$

dans laquelle M désigne le poids moléculaire de l'alcool à doser.

En effet, l'équation

$$\underbrace{CH^3-CO^2.C^{10}H^{17}}_{42+M} + KOH = \underbrace{C^{10}H^{17}OH}_{M} + CH^3-CO^2K$$

montre que lorsque la saponification exige 1 molécule de potasse, c'est-à-dire 2000^{cc} de solution demi-normale, le poids de l'essence a augmenté de 42 par acétylation. Donc le poids p d'essence acétylée correspond à un poids $p - \frac{n \times 42}{2000} = p - \frac{n}{2} \times 0,042$ d'essence primitive dans laquelle *la totalité de l'alcool était supposée se trouver à l'état de liberté.*

La quantité d'alcool libre contenu dans le poids $p - \frac{n}{2} \times 0,042$ d'essence primitive est celle qui correspond à n^{cc} de potasse demi-normale, c'est-à-dire $\frac{n \times M}{2000}$.

La teneur de l'essence primitive en alcool libre, exprimée en centièmes, sera donc

$$\frac{\frac{n \times M}{2000}}{p - \frac{n}{2} \times 0,042} . 100 = \frac{\frac{n}{2} \times \frac{M}{10}}{p - \frac{n}{2} \times 0,042}$$

ou, dans le cas d'un alcool de la formule $C^{10}H^{18}O$,

$$\frac{\frac{n}{2} \times 15,4}{p - \frac{n}{2} \times 0,042}.$$

Cette formule s'applique uniquement au cas où *la totalité de l'alcool est à l'état libre;* si une certaine quantité d'alcool se trouve à l'état combiné, comme cela a lieu dans les divers cas que j'aurai à examiner, elle indique la proportion d'alcool total, non pas en centièmes du produit primitif, mais bien en centièmes du *produit primitif saponifié.*

Calculons, dans ce dernier cas, la proportion d'alcool libre en centièmes du produit primitif.

Soient A cette proportion, E la teneur en éther en centièmes du produit acétylé, e la quantité d'éther pour 100 du produit primitif. Supposons qu'il s'agisse d'un alcool

de la formule $C^{10}H^{18}O$ dont le poids moléculaire est 154, le poids moléculaire de son éther acétique est alors 196.

100 parties d'essence renferment :

Éther........................ e parties.
Alcool libre.................. A parties.

Après acétylation, les 100 parties d'essence considérées deviennent $100 + \frac{42}{154}A$; donc $100 + \frac{42}{154}A$ de produit acétylé renferment $e + \frac{196}{154}A$ d'éther et 100 de produit acétylé renferment une proportion d'éther

$$E = \frac{e + \frac{196}{154}A}{100 + \frac{42}{154}A} 100.$$

En résolvant cette équation, on a pour l'alcool libre exprimé en *centièmes de l'essence primitive :*

$$A = 154 \frac{E - e}{196 - 0,42E}.$$

Telle est la formule que j'appliquerai constamment dans ce qui suivra. Il est bien évident que lorsqu'il s'agira d'un éther autre que ceux de la formule CH^3-$COOC^{10}H^{17}$ je remplacerai le nombre 196 par le poids moléculaire de cet éther, le nombre 154 par le poids moléculaire de l'alcool et le nombre 0,42 par le centième de la différence entre ces deux poids moléculaires.

Au point de vue des recherches dont j'aurai à exposer les résultats, la méthode de dosage du linalol par acétylation et saponification successives peut être considérée comme suffisante, puisqu'il s'agit simplement d'obtenir des nombres comparatifs et qu'on atteint ce but en opérant exactement dans les mêmes conditions. Pour cela, je réalise l'acétylation des divers produits à comparer en les chauffant sur un même bain de sable.

Toutefois, il importait, pour le cas où la teneur d'une essence en linalol libre ou en alcool total ne subit que de faibles variations pendant la végétation, de déterminer

d'une façon à peu près exacte l'erreur commise selon la proportion d'éther contenue primitivement dans le produit analysé.

Une série d'expériences m'a montré qu'en dosant le linalol comme il vient d'être dit, en ayant soin d'employer de l'anhydride acétique pur, l'erreur commise atteint 18 pour 100 de la teneur exacte en alcool terpénique dans le cas où le produit analysé ne renferme pas d'acétate de linalyle. Si, au contraire, le produit contient une certaine proportion d'éther acétique du linalol, l'erreur commise dans le dosage de l'alcool total est moindre; elle se trouve réduite à environ $18 - \frac{n}{10}$ pour 100 si la substance étudiée renfermait, avant l'acétylation, n pour 100 d'éther.

I. — GENÈSE DES CONSTITUANTS TERPÉNIQUES DE L'ESSENCE DE CITRUS BERGAMIA.

Modifications subies pendant la végétation.

L'essence de bergamote renferme principalement du limonène, du dipentène (1), du linalol et son éther acétique (2), enfin, un composé solide inodore, le bergaptène, découvert par M. Crismer (3) et auquel M. Pomeranz (4) a attribué la formule $C^{12}H^8O^4 = C^{11}H^5O^3(OCH^3)$.

Je me propose d'étudier ici l'ordre dans lequel ces constituants se succèdent dans la plante et de déduire, de cette étude et des considérations théoriques qui suivront, le mode de formation de l'acétate de linalyle, du limonène et du dipentène.

Mes expériences ont porté sur deux essences de bergamote extraites, l'une de fruits verts, l'autre de fruits mûrs

(1) WALLACH, *Ann. Chem.*, t. CCXXVII, p. 290.

(2) BERTRAM et WALBAUM, *J. prakt. Chem.*, 2e série, t. XLV, p. 590 et TIEMANN et SEMMLER, *D. chem. G.*, t. XV, p. 1180.

(3) CRISMER, *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. VI, p. 32.

(4) POMERANZ, *Mon. f. Chem.*, t. XII, p. 379; t. XIV, p. 28.

cueillis sur les mêmes arbres. J'ai examiné comparativement la composition de ces deux essences.

Leurs caractères physiques étaient les suivants :

	Essence de fruits	
	verts.	mûrs.
Densité à 14°	0,882	0,883
Densité à 18°	0,879	0,880
Déviation polarimétrique (pour 100mm)	+ 14°38′	+ 20°30′

La première essence possédait une odeur plus commune que la seconde.

Les pouvoirs rotatoires semblent déjà indiquer que l'essence de fruits verts renfermait une portion terpénique ou bien moins abondante, ou bien moins riche en limonène que l'essence de fruits mûrs.

Acides libres. — Pour doser les acides libres, j'ai préalablement étendu d'alcool les deux produits, de façon à éviter toute saponification. Un titrage acidimétrique m'a alors donné les résultats suivants :

	Essence de fruits	
	verts.	mûrs.
Poids d'essence	14gr	18gr,507
Potasse demi-normale consommée	1cc,35	1cc,75
Acidité en acide acétique	0,289 %	0,283 %

On voit que *la proportion des acides libres diminue légèrement pendant la maturation.*

Acétate de linalyle. — Voici les résultats que j'ai obtenus avec les deux produits étudiés, en employant la méthode décrite brièvement dans ce qui précède :

	Essence de fruits	
	verts.	mûrs.
Poids d'essence	4gr,381	4gr,851
Potasse demi-normale consommée	15cc,15	18cc,9
Coefficient de saponification	96,8	109,1
Éther en $CH^3-COO\,C^{10}H^{17}$	33,8 %	38,2 %
Linalol combiné	26,6 %	30,0 %

Donc, *pendant le développement du fruit l'essence s'enrichit en éther.*

Cette observation concorde d'ailleurs parfaitement avec celle de M. Fritzsche, à savoir : une essence de bergamote obtenue par expression de fruits verts ne renfermait que 31,04 pour 100 d'acétate de linalyle, tandis qu'une essence extraite de fruits demi-mûrs en contenait 33,24 pour 100 et une essence de fruits tout à fait mûrs 44 pour 100.

Linalol libre et linalol total. — En appliquant à l'essence de bergamote extraite de fruits verts et à celle provenant de fruits mûrs, la méthode de dosage décrite plus haut, et en admettant une erreur moyenne de 15 pour 100 sur la détermination du linalol total, on obtient les résultats suivants :

	Essence de fruits	
	verts.	mûrs.
Poids d'essence acétylée	3gr,576	3gr,373
Potasse demi-normale consommée	15cc,8	13cc
Richesse en éther du produit acétylé — trouvée	43,3 %	38 %
Richesse en éther du produit acétylé — corrigée	50,9 %	44,7 %
Linalol libre dans l'essence primitive	15,1 %	5,6 %
Linalol total	41,7 %	35,6 %

Ainsi, *la proportion de linalol libre et celle de linalol total diminuent pendant le développement du fruit.*

Terpènes (limonène et dipentène). — Il était particulièrement intéressant d'étudier comparativement les portions terpéniques des deux essences et de rapprocher les résultats de cette étude de ceux que je viens d'exposer.

A cet effet, 200gr de chacun des deux produits ont été saponifiés par ébullition pendant une heure avec un faible excès de potasse alcoolique. Les huiles saponifiées ont été ensuite précipitées par addition d'eau, lavées, décantées et séchées sur du sulfate de sodium anhydre. Elles avaient pris une couleur jaune rougeâtre et perdu toute odeur d'essence de bergamote, pour acquérir celle de l'essence d'orange douce.

Leurs constantes physiques étaient alors les suivantes :

	Essence saponifiée de fruits	
	verts.	mûrs.
Densité à 16°	0,8625	0,8615
Déviation polarimétrique ($l = 100^{mm}$).	+13° 52′	+20° 10′

Remarquons en passant que la densité de l'essence de fruits mûrs subit, par saponification, une diminution plus forte que celle de fruits verts, ce qui concorde bien avec le fait signalé plus haut, que les fruits mûrs contiennent une essence plus riche en acétate de linalyle que les fruits verts.

J'ai soumis, exactement dans les mêmes conditions, les deux produits saponifiés à la distillation fractionnée et obtenu les résultats suivants, en opérant sur 160^{cc} de chacune des deux essences :

Premier fractionnement.

	(I) Essence de fruits verts.		(II) Essence de fruits mûrs.	
Températures.	Volume du liquide recueilli.	Pouvoir rotatoire.	Volume du liquide recueilli.	Pouvoir rotatoire.
° °	cc	° ′	cc	° ′
180-190	104	+23.30	116	+29.28
190-200	34	— 5.10	29	— 0.08
Résidu et perte	22	»	15	»

Deuxième fractionnement.

	(I) Essence de fruits verts.			(II) Essence de fruits mûrs.		
Températures.	Volume du liquide recueilli.	Pouvoir rotatoire.	Densité à 18°.	Volume du liquide recueilli.	Pouvoir rotatoire.	Densité à 18°.
° °	cc	° ′		cc	°	
177-183	93	+30.10	0,857	105	+34	0,855
183-200	36	+ 2.14	»	30	+ 4	»
Résidu	»	»	»	»	»	»

La densité de la fraction 177-183° du produit (I) cor-

respond à une substance plus riche en linalol que celle de la fraction correspondante du produit (II). Or, la fraction 177-183° de ce dernier produit est, malgré cela, plus abondante que la même fraction du produit (I); il en résulte nécessairement que la proportion des terpènes augmente pendant la maturation des fruits.

On sait que la portion terpénique de l'essence de bergamote consiste en un mélange de limonène et de dipentène, je me suis demandé si les proportions relatives de ces deux hydrocarbures restaient ou non constantes pendant le développement du fruit. Pour résoudre cette question, il suffit de débarrasser des moindres traces de linalol la fraction la plus volatile de chacune des deux essences, et de comparer les pouvoirs rotatoires dans les deux cas, le produit à pouvoir rotatoire le plus élevé étant le plus riche en limonène, puisque le dipentène n'est autre chose que la forme racémique de ce terpène.

Le linalol peut être éliminé de la façon suivante lorsqu'il ne se trouve dans un produit qu'en faible proportion : on isole, par distillation fractionnée, la portion bouillant au-dessous de 180° et on la chauffe avec de petits fragments de sodium, au bain-marie, dans le vide. Dans ces conditions, le linalol est transformé en linalol sodé et la masse de linalolène, $C^{10}H^{18}$, qui peut prendre naissance est réduite à une quantité négligeable, étant donné, d'une part, que le linalol se trouve dans le produit en faible proportion, d'autre part, que le dégagement d'hydrogène est favorisé par le vide. On distille ensuite la substance en recueillant séparément la fraction bouillant au-dessous de 180°. On soumet cette fraction à un nouveau traitement semblable au précédent et l'on distille finalement sur du sodium, jusqu'à pouvoir rotatoire invariable, le produit ainsi obtenu.

J'ai purifié de cette façon les terpènes des deux essences de bergamote et recueilli des produits bouillant à 173-176° sous 767^{mm} de pression. Leurs pouvoirs rotatoires étaient

les suivants :

Pour les terpènes de fruits verts..........	$+47°20'$
Pour les terpènes de fruits mûrs..........	$+47°12'$

Ainsi, les pouvoirs rotatoires des deux portions terpéniques sont sensiblement égaux ; les proportions relatives de limonène et de dipentène sont donc aussi les mêmes dans les deux cas.

En résumé, *pendant la maturation du fruit de* Citrus bergamia, *la portion terpénique augmente, le rapport entre les quantités de limonène et de dipentène restant constant.*

Il en résulte que ces terpènes proviennent bien de la déshydratation du linalol, constituant dont nous avons vu diminuer la proportion au cours de la maturation du fruit. Il est, en effet, bien évident que si l'un des deux terpènes avait pu, par exemple, donner naissance au linalol par hydratation, leur proportion relative aurait varié en même temps que la quantité de chacun d'eux ou de l'un des deux.

Bergaptène. — Dans le but de faire, sur le développement progressif de l'essence de bergamote, une étude aussi complète que possible, j'ai dosé le bergaptène,

$$C^{11}H^{5}O^{3}(OCH^{3}),$$

dans les deux échantillons dont je disposais. Pour cela, j'ai évaporé les essences au bain-marie dans des cristallisoirs identiques jusqu'à disparition complète de l'odeur de bergamote, et j'ai pesé les résidus qui sont constitués par le bergaptène.

	Essence de fruits	
	verts.	mûrs.
	gr	gr
Poids d'essence évaporé.........	6,179	6,827
Résidu.........................	0,364	0,377
Bergaptène pour 100............	5,9	5,5

Il en résulte que *la richesse de l'essence en bergaptène diminue pendant la maturation.*

Conclusions.

Examinons les conclusions qui se dégagent des observations que je viens de relater.

Pendant le développement du fruit, on voit, je le répète, augmenter la richesse de l'essence en acétate de linalyle et en terpènes, sans que le rapport entre les proportions de ces derniers (limonène et dipentène) soit modifié. En même temps, l'acidité diminue, ainsi que la proportion de linalol total. Ces faits jettent une vive lumière sur le processus suivant lequel les composés terpéniques prennent naissance dans la bergamote. Étant donné, en effet, que la proportion de linalol total diminue pendant que la proportion d'acétate de linalyle augmente, nous devons admettre que le linalol fait son apparition avant son éther acétique. L'acide acétique libre agissant alors sur le linalol, en éthérifie une partie, tandis qu'une autre partie de cet alcool se déshydrate en produisant du limonène et du dipentène qui constituent, en présence de certains agents déshydratants, le cortège habituel du linalol.

Cette manière de voir est corroborée par le fait que la masse du mélange terpénique augmente pendant l'éthérification, sans qu'on observe la moindre variation dans la proportion relative des deux terpènes, ce qui montre bien qu'ils prennent naissance simultanément et, qui plus est, au cours d'une même réaction.

Quant au mode de formation du linalol lui-même, les considérations suivantes permettent de le concevoir. D'une manière tout à fait générale, si l'on rencontre du géraniol et du linalol dans une essence, c'est le linalol, isomère instable, qui domine, le géraniol paraissant ne prendre naissance que par isomérisation du linalol. Nous avons montré, en effet, M. Pillet et moi (1), que les essences de néroli et de petit-grain entre autres, se trouvent dans ce

(1) CHARABOT et PILLET, *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. XXI, p. 74.

cas, aussi bien, d'ailleurs, que les essences de lavande ([1]), d'ylang-ylang et de cananga ([2]). Ce fait étant connu, l'hypothèse qui consisterait à admettre que le linalol se forme par hydratation d'un terpène acyclique, concorderait très bien avec ce que l'on sait sur la fixation des éléments de l'eau sur deux carbones doublement liés, à savoir : cette fixation s'effectue de façon que le groupement OH se trouve rattaché à un carbone tertiaire. Le linalol,

$$CH^3-\underset{\underset{CH^3}{|}}{C}=CH-CH^2-CH^2-\underset{\underset{CH^3}{|}}{COH}-CH=CH^2$$

répond bien à cette condition, comme d'ailleurs le terpinéol,

CH^3
|
C
$HC{=}$ CH^2
H^2C CH^2
CH
|
COH
CH^3 CH^3

On sait précisément que le terpinéol se forme par hydratation du limonène :

CH^3 | C $HC{=}$ CH^2 H^2C CH^2 CH | C CH^3 $=CH^2$	→	CH^3 | C $HC{=}$ CH^2 H^2C CH^2 CH | COH CH^3 CH^3
Limonène.		Terpinéol.

([1]) SCHIMMEL, *Bulletin semestriel.* avril 1898, p. 35.

([2]) REYCHLER, *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. XI, p. 407, 576, 1045, et t. XIII, p. 140.

MM. Power et Kleber (¹) ont découvert dans l'essence de *Myrcia acris* un terpène, le *myrcène,* qui donne du linalol par hydratation et de l'acide succinique par oxydation au moyen du permanganate de potassium. En vertu de ces faits, il ne me paraît pas téméraire, puisque la constitution du linalol est aujourd'hui parfaitement connue, d'attribuer au myrcène la formule de structure suivante :

$$\begin{array}{l} CH^3 - \underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}} = CH - CH^2 - CH^2 - \underset{\displaystyle CH^2}{\underset{\|}{C}} - CH = CH^2 \end{array}$$

Le passage du myrcène au linalol est alors en tous points analogue à celui du limonène au terpinéol.

M. Schmidt (²) a montré que l'essence extraite de cubèbes jeunes renferme deux sesquiterpènes, $C^{15}H^{24}$, mais pas trace d'alcool sesquiterpénique, $C^{15}H^{26}O$, tandis que l'essence de cubèbes vieux contient un alcool sesquiterpénique qui paraît s'être formé aux dépens de l'un des deux sesquiterpènes pendant le développement du fruit.

On est donc tenté d'admettre, par comparaison, et en vertu des considérations qui précèdent, que le linalol prend naissance, dans les végétaux, par hydratation d'un terpène identique ou analogue au myrcène.

II. — GENÈSE DES CONSTITUANTS TERPÉNIQUES DE L'ESSENCE DE LAVANDULA VERA.

Modifications subies pendant la végétation.

MM. Bertram et Walbaum (³) ont montré que l'essence de lavande des Alpes renferme principalement du linalol gauche, partie à l'état libre, partie à l'état combiné avec les acides acétique, butyrique, valérianique et avec des acides non saturés. Elle contient, en outre, un peu de gé-

---

(¹) Power et Kleber, *Pharm. Rundschau,* t. XLIII, p. 13.

(²) Schmidt, *D. chem. G.*, t. VIII, p. 1357.

(³) Bertram et Walbaum, *J. prakt. Chem.,* 2ᵉ série, t. XLV, p. 590.

raniol et, sans doute, un certain nombre d'éthers de cet alcool, enfin des sesquiterpènes avec des traces de pinène et de cinéol.

La richesse d'une essence de lavande en éthers est, en moyenne, de 35 pour 100 environ. L'essence de lavande anglaise, ainsi que l'ont montré MM. Tiemann et Semmler (1), diffère sensiblement, au point de vue de sa composition quantitative, de l'essence française. Sa teneur en acétate de linalyle est de 5-10 pour 100 seulement, elle est au contraire très riche en cinéol. De mon côté, j'ai eu l'occasion d'étudier deux essences de lavande d'origine espagnole possédant aussi une composition différente (2).

Pour étudier la genèse des composés terpéniques dans la lavande, je me suis servi de trois échantillons d'essence préparés à plus de 1000^{m} d'altitude, dans les environs de Briançonnet. Une certaine surface de terrain recouverte de lavandes a été divisée en trois lots et les coupes effectuées à deux semaines d'intervalle.

---

(1) TIEMANN et SEMMLER, *D. chem. G.*, t. XXV, p. 1186.

(2) CHARABOT, *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. XVII, p. 378. — Les deux essences de lavande espagnole que j'ai étudiées étaient dextrogyres, leurs densités étaient notablement plus élevées que celle de l'essence française et elles ne renfermaient que de très faibles proportions d'éther. Voici les résultats de l'analyse de ces produits :

	Essence récoltée	
	en 1895.	en 1896.
Densité à 15°	0,916	0,912
Pouvoir rotatoire ($l = 100^{mm}$)	+ 16° 25'	+ 13° 20'
Éther en $CH^3.COO\,C^{10}H^{17}$	3,2 pour 100	3,4 pour 100
Alcool libre dans l'essence primitive	44,5 pour 100	50,5 pour 100
Alcool total	47,0 pour 100	53,2 pour 100

Ces essences, soumises à la distillation fractionnée, ont donné une abondante fraction bouillant à 211-213° renfermant 60 pour 100 d'alcool terpénique et douée d'une odeur camphrée. Ce produit, purifié par fractionnement, refroidissement et cristallisation dans l'éther de pétrole, fondait à 204°. Il se présentait sous la forme de cristaux friables, volatils à la température ordinaire et doués d'une saveur brûlante. L'alcool terpénique retiré de l'essence de lavande espagnole n'était autre chose que du bornéol droit, $C^{10}H^{18}O$.

L'essence (I) a été extraite de plantes portant des boutons, mais coupées avant l'épanouissement des fleurs.

L'essence (II) provient de plantes en pleine floraison.

L'essence (III) a été préparée lorsque les fleurs étaient fanées et commençaient à se dessécher.

Il en résulte que l'essence (II) correspond au terme du développement de la lavande.

Les trois produits préparés dans les conditions que je viens d'indiquer possédaient les caractères physiques suivants :

	Essence extraite de plantes		
	en boutons.	en fleurs.	portant des fleurs fanées.
Densité à 15°	0,8849	0,8854	0,8821
Déviation (pour une épaisseur de 100^{mm})	— 6° 32′	— 6° 48′	— 6° 50′

On voit que la densité augmente pendant la période de croissance de la plante pour diminuer ensuite. Le pouvoir rotatoire augmente constamment, mais d'une façon plus lente au terme de la végétation.

Acides. — Pour des poids égaux de lavande, j'ai retiré des volumes égaux d'eau distillée et j'y ai dosé les acides libres. J'ai trouvé :

	Potasse décinormale neutralisant 200^{cc} d'eau.	Acidité en acide acétique par litre
	cc	gr
Eau correspondant à l'essence (I)	17,47	0,5241
» (II)	15,72	0,4716
» (III)	12,82	0,3846

Ainsi, *comme dans le cas de l'essence de bergamote, l'acidité diminue au fur et à mesure que se développe la partie considérée dans la plante*. Les différences sont si notables qu'elles subsistent dans le même sens, soit qu'on exprime la proportion des acides libres par rapport au poids des plantes distillées, soit qu'on l'exprime par rapport à l'essence obtenue.

Éthers. — Le dosage des éthers a donné les résultats suivants :

(I).
Essence extraite
de plantes portant des boutons.

	Premier dosage.	Second dosage.	Moyenne.
Poids d'essence	$3^{gr},787$	$4^{gr},002$	″
Potasse demi-normale consommée	$14^{cc},2$	$14^{cc},9$	″
Coefficient de saponification	104,9	104,2	″
Éther en $CH^3—COOC^{10}H^{17}$.	36,7 %	36,5 %	36,6 %
Alcool $C^{10}H^{18}O$ combiné	″	″	28,6 %

(II).
Essence extraite
de plantes portant des fleurs.

	Premier dosage.	Second dosage.	Moyenne.
Poids d'essence	$3^{gr},425$	$3^{gr},990$	″
Potasse demi-normale consommée	$14^{cc},1$	$16^{cc},45$	″
Coefficient de saponification	115,3	115,4	″
Éther en $CH^3—COOC^{10}H^{17}$.	40,4 %	40,4 %	40,4 %
Alcool $C^{10}H^{18}O$ combiné	″	″	31,7 %

(III).
Essence extraite
de plantes portant de fleurs fanées.

	Premier dosage.	Second dosage.	Moyenne.
Poids d'essence	$2^{gr},774$	$4^{gr},217$	″
Potasse demi-normale consommée	$11^{cc},3$	$17^{cc},05$	″
Coefficient de saponification	114	113,2	″
Éther en $CH^3—COOC^{10}H^{17}$.	39,9 %	39,6 %	39,75 %
Alcool $C^{10}H^{18}O$ combiné	″	″	31,3 %

Ces analyses montrent que *l'essence s'enrichit en éther jusqu'au moment du complet épanouissement de la fleur, la proportion d'éther diminuant ensuite.*

J'ai pensé que la variation subie par le pouvoir rotatoire de l'essence du fait de la saponification pourrait me

donner quelques indications sur la nature des éthers. Dans le Tableau suivant je mets en regard, d'une part les pouvoirs rotatoires primitifs, d'autre part les pouvoirs rotatoires après saponification :

	(I). Essence extraite de plantes en boutons.	(II). Essence extraite de plantes en fleurs.	(III). Essence extraite de plantes portant des fleurs fanées.
Pouvoir rotatoire primitif	$-6°32'$	$-6°48'$	$-6°50$
Pouvoir rotatoire après saponification	-7.45	-8.35	-9.10
Élévation du pouvoir lévogyre	1.13	1.47	2.20

De sorte que le pouvoir lévogyre de la portion alcoolique surpasse celui de la portion éthérée :

De $3°19'$ dans le produit (I);

De $4°25'$ dans le produit (II);

De $5°52'$ dans le produit (III);

c'est-à-dire d'autant plus que l'essence est extraite à un stade du développement de la plante plus avancé.

Je me bornerai, pour le moment, à signaler ce fait, me proposant d'y revenir plus loin.

Alcool libre et alcool total. — Les différences entre les teneurs en alcool des trois essences de lavande sont moins sensibles que lorsqu'il s'agit de l'essence de bergamote, aussi est-il nécessaire de déterminer ces teneurs avec une grande précision ou, du moins, de rendre l'erreur aussi constante que possible. Pour cela, j'ai fait deux séries de dosages : deux déterminations ont été effectuées sur les produits provenant d'une première acétylation; ensuite j'ai recommencé l'acétylation, en ayant soin de permuter les ballons dans lesquels avait été faite l'opération précédente, et j'ai à nouveau dosé l'éther dans les substances acétylées. Enfin, j'ai adopté, comme résultats, les moyennes entre les nombres moyens obtenus à la suite des deux séries d'analyses.

Première acétylation.

	(I). Essence extraite de plantes en boutons.			(II). Essence extraite de plantes en fleurs.			(III). Essence extraite de plantes portant des fleurs fanées.		
	Premier dosage.	Second dosage.	Moyenne.	Premier dosage.	Second dosage.	Moyenne.	Premier dosage.	Second dosage.	Moyenne.
Poids d'essence acétylée.........	1gr,937	1gr,978	"	2gr,433	1gr,955	"	2gr,827	2gr,843	"
Potasse demi-normale consommée.	10cc,2	10cc,4	"	12cc,5	10cc,1	"	15cc,25	15,3	"
Coefficient de saponification du produit acétylé..........	147,4	147,2	147,3	143,9	144,6	144,2	151,0	150,7	150,8
Richesse en éther du produit acétylé... corrigée...	"	"	51,65 %	"	"	50,5 %	"	"	52,8 %
Richesse en éther du produit acétylé... trouvée....	"	"	60,2 %	"	"	58,7 %	"	"	61,4 %
Alcool libre dans l'essence primitive.	"	"	21,3 %	"	"	16,4 %	"	"	19,5 %
Alcool total................	"	"	50,1 %	"	"	48,1 %	"	"	50,8 %

Seconde acétylation.

	(I). Essence extraite de plantes en boutons.	(II). Essence extraite de plantes en fleurs.	(III). Essence extraite de plantes portant des fleurs fanées.
Poids d'essence acétylée	$2^{gr},786$	$3^{gr},422$	$4^{gr},034$
Potasse demi-normale consommée	$14^{cc},55$	$17^{cc},8$	$21^{cc},25$
Coefficient de saponification du produit acétylé	146,2	145,6	147,7
Richesse en éther du produit acétylé... trouvée	51,2 %	51,0 %	51,7 %
Richesse en éther du produit acétylé... corrigée	59,6 %	59,3 %	60,1 %
Alcool libre dans l'essence primitive	20,7 %	17.0 %	18,3 %
Alcool total	49,5 %	48,7 %	49,6 %

La moyenne des deux séries d'opérations est alors :

	Essence (I).	Essence (II).	Essence (III).
Teneur en éther du produit acétylé	59,9 %	59,0 %	60,8 %
Alcool libre dans l'essence primitive	21,0 %	16,7 %	18,9 %
Alcool combiné	28,8 %	31,7 %	31,3 %
Alcool total	49,8 %	48,4 %	50,3 %

Ces résultats montrent que *la proportion d'alcool libre et la proportion d'alcool total diminuent, dans l'essence, jusqu'au moment où les fleurs sont complètement épanouies, en même temps que la proportion d'éther augmente ; puis, lorsque la fleur se fane, l'essence s'enrichit en alcool, alors que, au contraire, sa teneur en éther diminue.*

Étude de la portion alcoolique.

Il était intéressant, pour suivre les diverses transformations que subissent les constituants terpéniques de l'essence de lavande, de faire une étude comparée des portions alcooliques des trois produits dont je disposais.

Dans ce but, les éthers ont été saponifiés en chauffant,

pendant une heure au bain-marie, chacune des trois essences avec une solution alcoolique de potasse, précipitant par l'eau l'huile obtenue, la lavant et la séchant.

Remarque sur la soi-disant inversion du linalol. — Pour pouvoir faire une étude comparée des portions alcooliques des trois essences de lavande, il importait tout d'abord de vérifier que le traitement que je viens d'indiquer (saponification par la potasse alcoolique) ne fait subir au linalol aucune modification. On avait cependant coutume d'envisager le linalol gauche comme susceptible de se transformer en linalol droit sous l'influence de certains agents chimiques. Mais cet alcool ne renferme, dans sa molécule, qu'un seul atome de carbone asymétrique, ainsi que le montre sa formule de constitution

$$CH^3 - \underset{\substack{|\\ CH^3}}{C} = CH - CH^2 - CH^2 - \overset{\substack{OH\\ |}}{\underset{\substack{|\\ CH^3}}{C}} - CH = CH^2,$$

qui est aujourd'hui bien établie, grâce aux beaux travaux de MM. Tiemann et Semmler d'une part, de MM. Barbier et Bouveault d'autre part. Il y a donc incompatibilité entre cette formule et la possibilité d'une inversion optique du linalol gauche.

On sait, en effet, que dans le cas de corps possédant un seul atome de carbone asymétrique la modification droite et la modification gauche ont la même stabilité; il en résulte que toute cause capable de convertir l'une de ces modifications en l'autre opérera en même temps la transformation inverse, de sorte que l'équilibre s'établira, c'est-à-dire que le mélange contiendra finalement un nombre égal de molécules droites et de molécules gauches.

Il devait en être ainsi pour le linalol et la transformation de la modification gauche en un composé dextrogyre devait provenir d'un changement de nature du corps.

Guidé par ces considérations théoriques, j'allais entre-

prendre des recherches sur ce sujet, lorsque M. Stephan (¹) publia un fort intéressant travail sur l'action des acides organiques sur le linalol. Le savant allemand a constaté que, sous l'influence, soit de l'anhydride acétique à 150°-160°, soit de l'acide formique à la température ordinaire, soit de l'acide acétique en présence d'un peu d'acide sulfurique et à froid, le linalol gauche se transforme partiellement en terpinéol droit; du linalol droit (coriandrol) traité par l'acide formique a fourni du terpinéol gauche.

La formation d'un isomère, le terpinéol, ayant un pouvoir rotatoire de signe contraire à celui du linalol primitif, permet d'expliquer la soi-disant inversion de cet alcool terpénique.

J'ai dû, par conséquent, borner mes recherches à l'action des alcalis sur le linalol, me proposant de voir si ces agents chimiques en modifient la nature ou le pouvoir rotatoire.

Le linalol sur lequel j'ai opéré a été extrait de l'essence de linaloé et purifié par trois fractionnements :

Pouvoir rotatoire à 20° ($l = 100^{mm}$)...	—11°
Densité à 20°	0,872

D'où, pour le pouvoir rotatoire spécifique,

$$[\alpha]_D = -12°,61.$$

J'ai chauffé 200^{cc} de linalol au bain-marie, à l'ébullition, pendant quatorze heures, avec un égal volume d'une solution alcoolique saturée de potasse. Le mélange se colore rapidement, mais son odeur ne subit pas de modification sensible. Le produit de la réaction a été précipité par l'eau, décanté et entraîné par un courant de vapeur. J'ai séparé ainsi les produits suivants :

	cc		° ′	
1°	46,5	déviant de	—11 24	à la température de 20°
2°	33	»	—11 34	»
3°	47	»	—11 30	»
4°	54	»	—10 22	»

(¹) STEPHAN, *Journ. prakt. Chem.*, 2ᵉ série, t. LVIII, p. 109

Toutes ces fractions possédaient l'odeur du linalol. Ensemble, elles occupaient 183^{cc} et déviaient de $-10°26'$ le plan de polarisation de la lumière, ce qui correspond au pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]_D = -11°,96$.

Une deuxième opération, réalisée dans des conditions identiques, a fourni des résultats semblables.

J'ai alors soumis à la distillation fractionnée 250^{cc} du produit obtenu, préalablement purifié par entraînement à la vapeur d'eau. J'ai recueilli :

I.	Entre 196° et 199°...	202^{cc}	déviant de	— 11° 30′
II.	» 199 et 200...	13	»	— 10 12
III.	» 200 et 204...	13	»	— 8 54
	Résidu et perte...	22		

Par un second fractionnement du produit I, j'ai séparé :

Bouillant vers 195°........	12^{cc}	de liquide déviant de	— 10° 15
» à 196–197°...	35	»	— 11 06
» à 197–198 ...	84	»	— 11 36
» à 198–199 ...	50	»	— 11 34

Ainsi, la majeure partie du produit, après traitement par la potasse, dévie de $-11°36'$ ou de $-11°34'$. Cette substance a toutes les propriétés physiques et chimiques du linalol : elle se transforme partiellement en géraniol lorsqu'on la chauffe à 150° avec l'anhydride acétique et donne du citral par oxydation au moyen du mélange chromo-sulfurique.

Une autre portion du produit brut provenant de l'action de la potasse sur le linalol a été traitée par le sodium, puis par l'anhydride phtalique, en vue de l'extraction de la portion alcoolique. J'ai suivi pour cela un mode opératoire qui sera décrit bientôt. La substance isolée par cette méthode a été fractionnée : une très faible quantité de produit a distillé avant 197°; la majeure partie, passant à 197°-198°, avait comme pouvoir rotatoire $-11°34'$; enfin, ce qui restait dans le ballon déviait de $-10°34'$.

Donc, par ce procédé encore, le linalol de pouvoir rotatoire — 11°34′ a pu être isolé.

Le linalol dont j'étais parti avait comme pouvoir rotatoire — 11°; je l'ai soumis à de nouveaux fractionnements : il déviait finalement de — 11°37′. Je n'ai pas cru devoir le purifier préalablement au moyen de l'anhydride phtalique, car il est accompagné, dans l'essence de linaloé, de géraniol et d'un autre alcool, le diméthylhepténol d'après M. Barbier, le méthylhepténol d'après Tiemann, substances dont on ne peut le débarrasser par la méthode chimique.

Ainsi, on voit que le linalol est assez stable vis-à-vis de la potasse. En outre, contrairement à ce qui a été annoncé, non seulement son pouvoir rotatoire ne change pas de signe sous l'action de cet agent, mais encore il n'est nullement modifié.

Extraction des mélanges alcooliques renfermant du linalol. — Pour extraire les mélanges de linalol et de géraniol, comme d'ailleurs le linalol seul, j'applique la méthode de M. Haller ([1]) et j'emploie un mode opératoire qui est une modification, avantageuse je crois, de celui préconisé par Tiemann ([2]). Je prépare tout d'abord le linalolate de sodium, en opérant non pas à chaud et directement sur le linalol, comme l'a indiqué Tiemann, mais à froid et sur le linalol en solution dans deux fois son volume d'éther de pétrole, en ayant soin de faire le vide. En outre, au lieu d'employer la quantité théorique de sodium, il y a intérêt à en ajouter un excès. J'opère l'addition du sodium en deux fois et, la seconde fois, j'étends le produit d'un nouveau volume d'éther de pétrole de façon à dissoudre le linalolate de sodium qui pourrait protéger le métal contre l'attaque du linalol. Au bout de cinq heures environ, le dégagement d'hydrogène devient presque nul; on arrête

([1]) HALLER, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CVIII, p 1308, et t. CXXII, p. 865.
([2]) TIEMANN, *D. chem. G.*, t. XXXI, p. 808.

l'opération, on recueille le sodium en excès sur une toile métallique, on le lave au moyen d'un peu d'éther de pétrole et on le pèse rapidement. On verse ensuite lentement, dans la quantité théorique d'anhydride phtalique étendu d'éther de pétrole, et de façon à éviter tout échauffement sensible, la liqueur provenant du traitement du linalol au moyen du sodium. De la sorte, chaque molécule de linalolate de sodium se trouve en présence d'un excès d'anhydride et l'on évite la formation de phtalate neutre de linalyle. La réaction s'opère d'après l'équation

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle O + C^{10}H^{17}ONa = C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CO\,OC^{10}H^{17}\\CO^2Na.\end{matrix}\right.$$

Au bout de quarante-huit heures de contact, pendant lesquelles on agite quelquefois le mélange, la combinaison est achevée. On ajoute alors, si l'on a opéré sur 100^{cc} de matière, environ 500^{cc} d'une solution aqueuse diluée de soude, de façon que, finalement, la liqueur soit faiblement alcaline. On agite, les savons de soude des phtalates acides entrent en solution, on décante le liquide qui surnage et, lorsque la solution alcaline est devenue bien limpide, on précipite, de cette solution, les savons de soude des éthers phtaliques acides par addition d'une solution concentrée de soude caustique. Ces savons se séparent sous la forme d'une huile épaisse qu'on décante, dissout dans l'alcool et additionne d'un peu de soude.

Après une demi-heure d'ébullition au bain-marie, les éthers phtaliques sont saponifiés. Les alcools mis en liberté sont précipités par addition d'eau, puis purifiés par entraînement à la vapeur.

Alcools de l'essence de lavande. — Des poids de 100^{gr} de chacune des trois essences ont été chauffés pendant une heure au bain-marie avec un léger excès de potasse alcoolique, en vue de la saponification des éthers. Cette opération, ainsi qu'il a été dit plus haut, ne fait subir au linalol aucune modification sensible.

Les produits saponifiés ont été ensuite soumis, après lavage, au traitement que je viens d'indiquer pour l'extraction de leurs principes alcooliques.

L'essence (I) saponifiée pesait 95gr, elle a absorbé 7gr de sodium; l'essence (II) saponifiée pesait 93gr et a absorbé 7gr de sodium; enfin l'essence (III) saponifiée, pesant 91gr, a absorbé 6gr de sodium.

J'ai obtenu, au moyen de l'anhydride phtalique, les composés alcooliques, que j'ai purifiés par distillation avec la vapeur d'eau :

L'essence	(I)	en a fourni	6gr,06	déviant	de $-6°24'$
»	(II)	»	12,94	»	de $-7\ 28$
»	(III)	»	13,96	»	de -8

Les pouvoirs rotatoires de ces mélanges alcooliques correspondent à des substances de plus en plus riches en linalol gauche, le géraniol étant, on le sait, inactif.

Pour pouvoir déduire, de la comparaison des pouvoirs rotatoires que possèdent les mélanges extraits des trois essences de lavande étudiées, les richesses relatives de ces mélanges en linalol, il faut admettre qu'ils ne renferment pas d'autre constituant actif que le linalol.

Il était donc nécessaire, pour être en droit de conclure, de vérifier tout d'abord s'il en est réellement ainsi. Pour cela, j'ai imaginé la méthode suivante :

Lorsqu'on traite le linalol gauche par l'anhydride acétique, on obtient, en même temps qu'une certaine proportion d'acétate de linalyle, les éthers acétiques du géraniol et du terpinéol droit; le mélange, tout d'abord lévogyre, dévie finalement vers la droite le plan de polarisation de la lumière. Si l'on soumet le géraniol au même traitement, on obtient évidemment un produit inactif; si l'on opère, au contraire, sur un mélange de linalol gauche et de géraniol, le produit de la réaction sera d'autant plus fortement dextrogyre que le mélange alcoolique initial était plus riche en linalol.

Il résulte de cela que, si les trois mélanges alcooliques

ne renferment pas, en proportion sensible, d'autre substance active que le linalol, en soumettant ces mélanges à l'action de l'anhydride acétique à la température de l'ébullition, le produit le plus fortement lévogyre à l'origine deviendra le plus fortement dextrogyre. Au contraire, si la prédominance du pouvoir rotatoire que possède la portion alcoolique de l'essence (III) était due à la présence d'un composé lévogyre, celui-ci, à la fin de la réaction, tendrait à ramener vers la gauche le plan de polarisation de la lumière. Si le faible pouvoir rotatoire du mélange alcoolique de l'essence (I) était dû à la présence d'un composé dextrogyre, ce composé interviendrait finalement pour que les pouvoirs rotatoires des produits de la réaction fussent échelonnés en sens inverse de celui qui peut être prévu.

J'ai donc soumis à l'ébullition, pendant six heures, avec leurs volumes d'anhydride acétique, les trois mélanges alcooliques; j'ai éliminé l'anhydride acétique par une série de lavages à l'eau et déterminé les pouvoirs rotatoires des produits obtenus :

Produit provenant de l'essence	(I).......	$\alpha_D = +0°22'$
» » »	(II)......	$\alpha_D = +0°54'$
» » »	(III).....	$\alpha_D = +1°04'$

Donc, tout se passe comme si les produits en question ne renfermaient pas d'autre substance active que le linalol gauche.

Ces expériences, jointes à celles qui vont suivre, montrent que la *portion alcoolique* de l'essence de lavande renferme des proportions légèrement croissantes de linalol.

Il faut cependant bien remarquer que les mélanges extraits au moyen de l'anhydride phtalique ne possèdent pas les compositions quantitatives exactes des mélanges alcooliques contenus dans les essences de lavande étudiées et les différences entre les proportions des constituants de ces mélanges sont moins sensibles que ne semblent l'indiquer les différences entre leurs pouvoirs rotatoires. Le

géraniol se laisse, en effet, plus facilement extraire que le linalol par la méthode que j'ai employée.

Pour établir ce fait, j'ai opéré sur un mélange composé de toutes pièces renfermant :

Géraniol	25 parties
Linalol	75 parties

Ce mélange, sous une épaisseur de 100^{mm}, déviait de $-8°57'$ le plan de polarisation de la lumière.

En préparant, comme il a été dit plus haut, les éthers phtaliques acides, séparant ceux-ci de la portion non combinée par dissolution dans la soude, les saponifiant ensuite, j'ai régénéré un mélange alcoolique dont le pouvoir rotatoire était de $-7°24'$. Ce mélange était, par conséquent, composé environ de :

Géraniol	38 parties
Linalol	62 parties

Le produit non combiné avec l'anhydride phtalique avait le pouvoir rotatoire $-9°40'$.

Résidus de l'extraction des constituants alcooliques. — Les résidus de l'extraction des alcools des trois essences de lavande étudiées ont été débarrassés de l'éther de pétrole par évaporation au bain-marie, puis entraînés par un courant de vapeur d'eau.

J'ai obtenu ainsi :

	Poids.	Pouvoir rotatoire ($l = 100^{mm}$).
	gr	° ′
Provenant du produit (I)	60	— 8 40
» (II)	60	— 8 32
» (III)	54	— 10 16

Ces substances avaient été débarrassées, par le traitement à l'anhydride phtalique, de la majeure partie du géraniol contenu dans l'essence, mais elles renfermaient encore des proportions notables de linalol. Pour compléter mon étude de la portion alcoolique, je me suis proposé d'extraire de ces substances les composés oxygénés qu'elles

renfermaient encore, en m'appuyant sur la propriété, mise à profit par M. Duyk [1], que possèdent en particulier les alcools terpéniques de se dissoudre dans une solution aqueuse concentrée de salicylate de sodium, alors que les terpènes sont insolubles. Chacun des trois produits a été agité avec quatre fois son volume de solution de salicylate de sodium à 50 pour 100. J'ai obtenu :

	Partie soluble.	Partie insoluble.	
	Pouvoir rotatoire.	Poids.	Pouvoir rotatoire.
Résidu de l'extraction des alcools de l'essence (I)...	$-9^{\circ}12'$	$51^{gr},9$	$-8^{\circ}48'$
Résidu de l'extraction des alcools de l'essence (II)..	$-10\ 04$	$51,5$	$-8\ 28$
Résidu de l'extraction des alcools de l'essence (III)..	$-10\ 40$	$42,5$	$-10\ 12$

On voit que, par cette méthode, on sépare encore des produits oxygénés dont le pouvoir rotatoire est d'autant plus élevé que la végétation est plus avancée. Ce résultat concorde avec les précédents pour montrer que la *portion alcoolique* s'enrichit légèrement en linalol. D'ailleurs, l'ensemble des mélanges de produits oxygénés extraits au moyen du salicylate de sodium se comporte à la distillation fractionnée comme un mélange de linalol avec des traces de géraniol et de terpènes ; on recueille, en effet :

1° Avant 196°, une faible fraction déviant de $-10^{\circ}44'$;

2° Entre 196° et 199°, une fraction abondante déviant de $-11^{\circ}20'$;

3° Entre 199° et 205°, une fraction quatre fois moindre déviant de $-8^{\circ}12'$.

Ainsi, cet ensemble d'observations permet de conclure que la portion alcoolique de l'essence s'enrichit légèrement en linalol. Par conséquent, à l'époque de la floraison, époque où, comme on le verra plus loin, les oxydations

---

(1) DUYK, *Bull. de l'Acad. roy. de Méd. de Belgique*, p. 503; 1899.

s'exercent avec le plus d'énergie, le linalol résiste mieux que ne le fait le géraniol.

L'étude précédente et celle qui suivra montrent que le linalol est susceptible de se déshydrater dans les organes pourvus de chlorophylle pour donner des terpènes; la conclusion que je viens de formuler tend à faire admettre que le géraniol se modifie par oxydation.

Il y a lieu de voir, dans le léger enrichissement de la portion alcoolique en linalol, une explication du fait signalé plus haut, à savoir : le pouvoir rotatoire de la portion alcoolique surpasse d'autant plus celui des éthers que la végétation est plus avancée. On sait, en effet, que l'éther acétique du linalol possède un pouvoir rotatoire plus faible que le linalol lui-même, d'où il résulte que plus un mélange de linalol et de géraniol est riche en linalol et plus le pouvoir rotatoire de ce mélange d'alcools surpasse celui du mélange de leurs éthers.

Conclusions.

Comme dans *Citrus bergamia,* l'éthérification est accompagnée d'une diminution de la proportion totale d'alcool et de la proportion des acides libres. Ces faits permettent de conclure qu'ici encore les éthers prennent naissance par l'action directe des acides sur les alcools. Dans ces conditions, pendant le développement de la plante, une fraction des alcools s'éthérifie, une autre fraction se déshydrate ou, peut-être même, s'oxyde et l'on voit décroître, jusqu'au moment de la floraison complète, non seulement la proportion d'alcool libre, mais encore la proportion d'alcool total, pendant que l'éthérification a lieu. Toutefois, la destruction de la portion alcoolique, au fur et à mesure que s'opère l'éthérification, est moins sensible que dans l'essence de bergamote. Dès à présent, je rapprocherai ce fait de l'importance relativement faible que possèdent les parties vertes dans la lavande et aussi du peu d'abondance des terpènes dans l'huile essentielle.

III. — SUR LES MÉTAMORPHOSES ET LES MIGRATIONS DES COMBINAISONS DU GROUPE DU LINALOL CHEZ LES PLANTES.

Dans ce qui précède, j'ai établi la nature des premières modifications subies par le linalol dans les végétaux. Après les conclusions que je viens de formuler, un nouveau problème se pose, consistant à suivre plus loin le cheminement de cet alcool terpénique ou de ses dérivés.

La feuille étant, selon l'heureuse expression de M. Dehérain, le laboratoire dans lequel se forment les principes immédiats de la plante, il convient, pour suivre méthodiquement une série complète de transformations, de s'adresser à un végétal dont les feuilles, les fleurs et les fruits renferment des huiles essentielles et tel que le linalol se trouve déjà formé dans les feuilles. L'oranger (*Citrus bigaradia*) répond bien à ces conditions.

Les beaux travaux d'Isidore Pierre et ceux de MM. Berthelot et André, entre autres, ont montré que les principes immédiats élaborés par les feuilles cheminent à travers les fleurs pour se trouver plus tard, tels quels ou modifiés, dans les fruits. Il en est évidemment ainsi des huiles essentielles, de sorte que l'essence que l'on rencontre dans les oranges provient de la transformation de l'essence de fleurs d'oranger qui, elle-même, a eu comme origine l'essence de feuilles.

Cette remarque va me permettre de pousser l'étude des métamorphoses des composés de la série du linalol plus loin que ne pouvaient le comporter les observations décrites plus haut.

On a vu que le linalol se transforme tout d'abord, partie en éther, partie en terpènes d'après les équations

$$C^{10}H^{17}OH + CH^3\text{-}CO^2H = C^{10}H^{17}OCO\text{-}CH^3 + H^2O$$

et

$$C^{10}H^{17}OH = C^{10}H^{16} + H^2O.$$

Il en résulte que les premières modifications subies par

cet alcool terpénique dans la plante sont dues à des phénomènes de déshydratation.

L'élimination d'eau, qu'elle ait pour effet la formation d'éthers ou celle de terpènes, a pour siège les parties vertes de la plante, elle se produit donc dans le milieu soumis à l'action chlorophyllienne. J'ai eu l'occasion de constater que toutes les causes qui influent sur la chlorovaporisation (pression, état hygrométrique de l'air, température, sécheresse du sol, etc.) agissent dans le même sens sur l'éthérification dans la plante. Il est donc naturel d'admettre que les phénomènes de déshydratation, qui font subir aux composés terpéniques leurs premières transformations, sont des conséquences, directes ou indirectes, de la vaporisation produite par les parties vertes sous l'influence des radiations qu'elles absorbent.

L'essence de feuilles d'oranger [1] renferme une proportion notable d'éthers acétiques du linalol et du géraniol (environ 60 pour 100), ainsi que du linalol et du géraniol libres (20-25 pour 100). Par contre, le limonène y est contenu en assez faible quantité au début de la végétation. Lorsque les feuilles sont complètement développées et bien vertes, l'élimination d'eau n'a plus pour effet la formation d'éthers, mais bien celle de limonène droit. C'est ainsi qu'une essence préparée au moyen de feuilles ayant atteint leur maximum de coloration possédait un pouvoir rotatoire de $-1°30'$ seulement, au lieu de $-5°$ à $-6°$, pouvoir rotatoire de l'essence normale extraite d'un mélange de jeunes pousses et de feuilles. Ce faible pouvoir rotatoire ($-1°30'$) indique l'augmentation sensible subie par la proportion de limonène.

Lorsque l'huile essentielle arrive dans la fleur, elle dévie vers la droite le plan de polarisation de la lumière, la proportion de limonène y est alors plus importante;

---

[1] Charabot et Pillet, *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. XIX, p. 853; t. XXI, p. 74.

au contraire, sa richesse en éther (15 pour 100) et sa richesse en alcool total (50 pour 100) sont moindres. La proportion du géraniol par rapport à celle du linalol semble avoir augmenté dans la fleur, ainsi que paraît l'indiquer le faible pouvoir rotatoire de la portion alcoolique que j'ai extraite au moyen de l'anhydride phtalique. Toutefois, la proportion du géraniol dans l'huile essentielle a diminué.

Lorsque les composés terpéniques, ayant continué à évoluer, se trouvent localisés dans l'écorce d'orange, la proportion de limonène devient considérable, en même temps que les alcools disparaissent à peu près complètement : le linalol a donné du limonène par déshydratation dans les parties où s'exerce activement la chlorovaporisation, le géraniol s'est converti en citral, d'après l'équation

$$\underbrace{CH^3-\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}}=CH-CH^2-CH^2-\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}}=CH-CH^2OH}_{\text{Géraniol.}}+O$$

$$=\underbrace{CH^3-\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}}=CH-CH^2-CH^2-\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}}=CH-CHO}_{\text{Citral.}}+H^2O.$$

dans les organes qui fixent énergiquement l'oxygène.

En résumé, les composés terpéniques appartenant au groupe du linalol subissent deux séries de transformations : la première, qui a pour siège les parties vertes de la plante, réalise par voie de déshydratation le passage des alcools à leurs éthers composés et, finalement, aux terpènes; la deuxième, qui se manifeste surtout au moment où l'énergie respiratoire de la plante l'emporte sur le phénomène d'assimilation, conduit par voie d'oxydation au citral, aldéhyde correspondant au géraniol.

IIe PARTIE.

ALCOOLS TERPÉNIQUES SECONDAIRES, LEURS ÉTHERS, CÉTONES CORRESPONDANTES.

Dans ce qui précède, j'ai indiqué la série de transformations que subit le linalol au fur et à mesure que la plante se développe et que l'huile essentielle chemine à travers ses divers organes. Je vais maintenant envisager le cas d'alcools secondaires que l'on rencontre dans la nature à côté de leurs éthers et des cétones correspondantes. Après avoir donné quelques détails sur les méthodes d'analyse que j'ai appliquées, j'étudierai la genèse des composés terpéniques appartenant au groupe du menthol, je mettrai ensuite en évidence la corrélation existant entre le mécanisme des transformations chimiques subies par ces corps et les phénomènes physiologiques caractéristiques des organes qui en sont les sièges. Pour corroborer les résultats obtenus, je montrerai l'influence d'une végétation active sur la formation des principes terpéniques dans *Artemisia absynthium*.

Méthodes d'analyse et de calcul.

J'ai eu à doser, pour effectuer la deuxième partie de mon Travail, des éthers composés, des alcools libres et des cétones.

Le dosage des éthers et le dosage des alcools s'effectuent comme lorsqu'il s'agit de l'acétate de linalyle et du linalol. Toutefois, pour calculer la proportion de menthol libre, le poids moléculaire de cet alcool étant 156, j'emploierai la formule $A = 156 \frac{E - e}{198 - 0,42 E}$.

Pour doser les cétones j'ai appliqué la méthode qui consiste à les transformer en alcools correspondants, par hydrogénation au moyen du sodium et de l'alcool, et à déterminer ensuite la proportion d'alcool contenu dans le

nouveau produit. L'excès du nombre ainsi trouvé sur celui fourni par le dosage de l'alcool total dans le produit primitif représente la quantité d'alcool obtenu par hydrogénation de la cétone.

Dans le cas particulier du dosage de la menthone, si l'on opère l'hydrogénation en employant la quantité de sodium correspondant à la quantité d'alcool mise en jeu, on arrive à des résultats un peu faibles. Le mode opératoire suivant m'a conduit à des nombres très concordants :

On dissout 7^{cc}-8^{cc} d'essence saponifiée dans 40^{cc} d'alcool, puis on ajoute, par petites portions, 5^{gr} de sodium. Lorsque ce métal est entièrement dissous, on verse le produit dans un peu d'eau, on décante l'huile qui surnage, on la lave jusqu'à réaction neutre et on y dose l'alcool par la méthode connue.

I. — GENÈSE DES CONSTITUANTS TERPÉNIQUES DE L'ESSENCE DE MENTHA PIPERITA.

Modifications subies pendant la végétation.

COMPOSITION CHIMIQUE DE L'ESSENCE DE MENTHE.

MM. Flückiger et Power [1] ont annoncé, dans l'essence de menthe, la présence d'un terpène qu'ils n'ont point étudié, ainsi que celle d'une aldéhyde. Selon M. Tood [2] cette essence renfermerait, outre des traces d'aldéhydes ou de cétones non déterminées, un peu de carvone ; mais ce fait n'a pas été rigoureusement établi. D'après MM. Andres et Andreeff [3], la portion de l'essence de menthe poivrée bouillant entre 160° et 170° contiendrait, à côté de terpènes $C^{10}H^{16}$, un hydrocarbure $C^{10}H^{18}$ qui serait identique au menthène provenant de la déshydratation du menthol.

La composition de l'essence de menthe d'Amérique a été fixée par le beau travail de MM. Power et Kleber [4].

(1) Flückiger et Power, *Jahresb.*, 1880, 1030.
(2) Tood, *Chem. Zeit.*, t. IX, p. 1406.
(3) Andres et Andreeff, *D. chem. G.*, t. XXV, p. 609.
(4) Power et Kleber, *Pharm. Rundschau*, t. XII, p. 157.

Cette essence renferme notamment : du *menthol*,

$$
\begin{array}{ccc}
 & CH^3 & \\
 & | & \\
 & CH & \\
H^2C & \diagup \ \diagdown & CH^2 \\
| & & | \\
H^2C & \diagdown \ \diagup & CHOH \\
 & CH & \\
 & | & \\
 & CH & \\
 & \diagup \ \diagdown & \\
 & CH^3 \quad CH^3 &
\end{array}
$$

principe connu depuis assez longtemps et dont la composition fut établie par Dumas; il s'y trouve partie à l'état libre, partie à l'état combiné avec l'acide acétique, l'acide valérianique et un acide $C^8H^{12}O^2$; de la *menthone*,

$$
\begin{array}{ccc}
 & CH^3 & \\
 & | & \\
 & CH & \\
H^2C & \diagup \ \diagdown & CH^2 \\
| & & | \\
H^2C & \diagdown \ \diagup & CO \\
 & CH & \\
 & | & \\
 & CH & \\
 & \diagup \ \diagdown & \\
 & CH^3 \quad CH^3 &
\end{array}
$$

une portion terpénique et quelques autres principes qui y sont contenus en quantité moindre.

Ces résultats avaient été obtenus en opérant sur l'essence d'Amérique, mais il n'existait dans la littérature chimique aucune donnée analytique précise sur l'essence française. Or, on sait que les huiles essentielles d'origines diverses présentent souvent des différences très notables au point de vue de leur composition qualitative, ou tout au moins au point de vue de leur composition quantitative. Il importait donc, avant d'effectuer toute autre recherche, d'étudier l'essence de menthe indigène en vue de la détermination de la nature des acides com-

binés au menthol, de sa teneur en éthers, en menthol libre et en menthone.

Après saponification de l'huile essentielle au moyen de la quantité théorique de potasse alcoolique et addition d'eau, j'ai décanté le produit qui surnageait et enlevé les dernières traces d'essence en faisant passer la solution aqueuse à travers un filtre mouillé.

L'alcool a été chassé par distillation, la liqueur, concentrée, les acides organiques, déplacés par l'acide sulfurique dilué et entraînés par un courant de vapeur d'eau. Cette dernière opération a été effectuée en adaptant au ballon un tube à distillation fractionnée, de façon à obtenir la totalité des acides en présence d'une faible quantité d'eau condensée.

Il s'est formé, au-dessus de l'eau recueillie, une petite couche huileuse que j'ai séparée. Le produit ainsi obtenu répandait l'odeur désagréable de l'acide valérianique. Le sel de sodium de cet acide, purifié par plusieurs cristallisations, a été transformé en sel d'argent. Le dosage de l'argent a donné des nombres concordant avec ceux qu'exige la théorie pour le valérianate. La solution aqueuse des acides volatils a été saturée incomplètement, puis soumise à un nouvel entraînement au moyen de la vapeur d'eau. J'ai pu séparer, après plusieurs cristallisations, un sel de sodium que j'ai transformé ensuite, par précipitation fractionnée, en sel d'argent. Celui-ci se présente sous la forme de belles aiguilles donnant, à l'analyse, des nombres concordant avec la formule $C^2H^3O^2Ag$.

L'essence de menthe française renferme donc, comme les essences anglaise et américaine, les éthers acétique et valérianique du menthol.

Les dosages des éthers, du menthol libre et de la menthone, effectués sur une série de produits authentiques, ont fourni les résultats consignés dans le Tableau

suivant :

	I. Produit récolté en 1895.	II. Produit récolté en 1896.	III. Le même rectifié.	IV. Produit récolté en 1896.
Densité à 18°	0,921	0,918	0,918	0,918
Pouvoir rotatoire à 18° ($l=100^{mm}$)	−6° 38′	−5° 54′	−7° 06′	−6° 40′
Éthers	9,5 °/₀	10,0 °/₀	9,8 °/₀	7,1 °/₀
Menthol libre	39,4	35,7	37,8	38,7
Menthol total	46,0	43,7	45,5	44,3
Menthone	9,0	8,8	9,6	8,9

MM. Power et Kleber ont obtenu, avec les essences exotiques, les nombres suivants :

	Menthe du Japon.	Menthe d'Amérique.	Menthe anglaise.
Densité à 18°	0,895 — 0,905	0,910 — 0,920	0,900 — 0,910
Pouvoir rotatoire ($l=100^{mm}$)	— 26° à — 37°	— 25° à — 33°	— 22° à — 31°
Éthers	3-7 °/₀	4-15 °/₀	4-8 °/₀
Menthol total	60-77 °/₀	45-60 °/₀	58-67 °/₀
Menthone	»	12-13 °/₀	(1)

La différence entre l'essence française et les produits exotiques réside, comme on le voit, dans les constantes physiques, et notamment dans le pouvoir rotatoire.

Modification de l'inflorescence de la menthe poivrée. — Dans le Midi de la France, on désigne sous le nom de *menthe basiliquée* une menthe poivrée présentant la curieuse particularité de porter, à côté de tiges normales, d'autres tiges terminées, non pas par des rameaux floraux, mais par des espèces de grappes semblables aux sommités fleuries d'*Ocymum basilicum* L. après la chute des pétales. Ce phénomène s'observe fréquemment dans les champs de menthe poivrée.

L'examen microscopique (2) a permis de constater la

(1) M. Umney a trouvé 9-12 pour 100 de menthone dans l'essence de menthe anglaise.

(2) L'examen microscopique a été fait par M. Ebray, à qui j'adresse tous mes remerciments.

présence d'une huile brune dans la partie modifiée, tandis que la tige ordinaire laisse suinter une huile incolore.

Le même pied porte fréquemment, à la fois, plusieurs tiges normales et plusieurs tiges modifiées.

En faisant une section au point où prend naissance la partie transformée, on observe au microscope une piqûre d'insecte. On constate aussi l'atrophie des organes de reproduction de la plante sous l'influence du parasitisme : les sommités modifiées ne fleurissent pas, elles semblent porter des graines, mais on n'y rencontre, en réalité, que des groupements de feuilles avortées.

La cause qui modifie d'une façon aussi curieuse l'inflorescence de la menthe poivrée, ou, plus exactement, qui fait subir à cette plante une sorte de castration, étant déterminée, il était du plus haut intérêt, au point de vue des recherches qui seront exposées plus loin, d'examiner l'huile essentielle élaborée par les plants accidentellement transformés.

J'ai distillé séparément un petit lot de plantes provenant d'un champ dévasté par la maladie signalée. L'huile essentielle ainsi obtenue était douée d'une odeur très commune. *Elle déviait vers la droite le plan de polarisation de la lumière,* tandis que l'essence extraite des plantes normales est lévogyre.

L'analyse de ce produit m'a donné les résultats suivants :

Densité à 18°	0,924
Pouvoir rotatoire (épaisseur 100^{mm})	+ 7°
Éthers	8,2 %
Menthol total	41 %
Menthone	3 %

L'essence IV étudiée dans ce qui précède, provenait de plantes saines cultivées dans un champ voisin de celui qui m'a fourni mon échantillon d'essence dite *basiliquée*.

J'ai fractionné les deux produits sous la pression normale et étudié, comparativement, les pouvoirs rotatoires

des diverses fractions correspondantes :

Essence normale.

I.	Avant	195°.......	6,5 %	déviant de	— 5° 30′
II.	»	195-200.......	11,6	»	— 4
III.	»	200-205.......	8,4	»	— 1 36
IV.	»	205-208.......	7,9	»	+ 2 10
V.	»	208-215.......	37,2	»	+ 1 38
VI.	»	215-222.......	12,5	»	+ 0 34
VII.	Résidu	....	13,0	»	—13 42

Essence basiliquée.

I.	Avant	195°.......	4,0 %	déviant de	+ 7°
II.	»	195-200.......	8,5	»	+10 10
III.	»	200-205.......	17,3	»	+15 30
IV.	»	205-208.......	10,6	»	+19 40
V.	»	208-215.......	37,4	»	+12 34
VI.	»	215-222.......	6,9	»	+ 4
VII.	Résidu	....	13,8	»	—14

On remarque que les pouvoirs rotatoires des fractions correspondantes varient dans le même sens.

En résumé, *l'inflorescence de la menthe poivrée est susceptible d'être modifiée sous l'influence d'une piqûre d'insecte; l'essence élaborée est alors dextrogyre,* sa densité est plus élevée, enfin, et c'est là le point sur lequel je tiens à insister tout particulièrement, *sa teneur en menthone est notablement plus faible que dans le cas d'une essence normale.*

Composition de l'essence de menthe a divers stades du développement de la plante.

Avant d'exposer les résultats de mes expériences, il n'est pas sans intérêt de faire remarquer que le menthène,

```
        CH³
        |
        CH
      /    \
  H²C       CH²
   |         |
  H²C       CH
      \    //
        C
        |
        CH
      /    \
   CH³      CH³
```

hydrocarbure provenant de la déshydratation du menthol, est si peu abondant dans l'essence de *Mentha piperita* que sa présence n'a pu être démontrée avec certitude; cette constatation mérite d'être rapprochée du fait que le menthol se déshydrate assez difficilement.

Le travail que je me propose de développer a porté sur quatre essences originaires d'un même champ du Midi de la France et extraites aux divers stades du développement de la plante.

I. Un premier produit provient de plantes ne dépassant guère 50^{cm} de hauteur. Les grappes florales étaient formées au moment où la coupe a été effectuée, mais les boutons n'avaient pas encore fait leur apparition.

En distillant 33^{kg} de semblables plantes, vers le milieu du mois de juillet, on a obtenu 50^{gr} d'essence, ce qui correspond à un rendement de 0,1515 pour 100.

II. On a coupé ensuite 128^{kg} de menthe poivrée au moment où les boutons commençaient à apparaître et l'on a séparé les inflorescences d'avec les autres parties de la plante. On a obtenu ainsi :

a. 117^{kg} de tiges ne portant plus que des feuilles qui ont donné 135^{gr} d'huile essentielle, soit un rendement de 0,1239 pour 100;

b. 11^{kg} de grappes florales qui ont fourni 48^{gr} d'essence, ce qui correspond à un rendement de 0,2829 pour 100.

On voit que la plante entière aurait donné 0,1430 pour 100 comme rendement en essence, soit à peu près le même que les plantes provenant de la coupe précédente.

III. Le 7 août, une troisième coupe a été effectuée; les plantes étaient alors en fleurs et avaient atteint leur développement normal (60^{cm}-80^{cm} de hauteur). Dans l'intervalle, un grand nombre de tiges avaient subi, par suite d'une piqûre d'insecte, la modification que j'ai signalée plus haut.

Pour écarter toute cause accidentelle de métamorphose des principes constitutifs de l'huile essentielle, les tiges

modifiées ont été soigneusement écartées. Le rendement en essence s'est élevé à 0,1960 pour 100; il a donc subi un léger accroissement.

Les constantes physiques des huiles essentielles préparées dans les conditions que je viens d'indiquer étaient les suivantes :

	Essence extraite avant la formation des boutons.	Essence extraite après la formation des boutons.		Essence extraite de plantes en fleurs.
		a. Feuilles.	*b.* Inflorescences.	
Densité à 18°....	0,9025	0,9016	0,9081	0,9200
Pouvoir rotatoire à 18°.........	—24° 10′	—26°	—20° 15′	—2° 37′
Pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]_D$.	—26°,78	—28°,83	—22°,29′	—2°,84

On voit que la densité de l'essence augmente et que le pouvoir rotatoire diminue considérablement pendant le développement de la plante. En outre, l'essence extraite de feuilles possède une densité plus faible et un pouvoir rotatoire plus élevé que l'essence retirée des inflorescences.

Éthers du menthol. — Le dosage des éthers du menthol a conduit aux résultats suivants :

I. *Essence extraite avant l'apparition des boutons.*

	1er dosage.	2e dosage.	Moyenne.
Poids d'essence..........	3gr,109	3gr,012	″
Potasse demi-normale consommée..............	1cc,1	1cc,2	″
Coefficient de saponification..................	9,9	11,1	″
Éther (calculé en acétate de menthyle)..........	3,5 %	3,9 %	3,7 %
Menthol combiné........	»	»	2,9 %

II. *Essences extraites de plantes portant des boutons.*

a. Plantes débarrassées des inflorescences.

	1er dosage.	2e dosage.	Moyenne.
Poids d'essence.........	2gr,537	2gr,856	″
Potasse demi-normale consommée..............	2cc,6	3cc,0	″

	1er dosage.	2e dosage.	Moyenne
Coefficient de saponification	28,7	29,3	"
Éther (calculé en acétate de menthyle)	10,2 %	10,4 %	10,3 %
Menthol combiné	"	"	8,1 %

b. Inflorescences seules.

	1er dosage.	2e dosage.	Moyenne.
Poids d'essence	3gr,102	2gr,982	"
Potasse demi-normale consommée	2cc,3	2cc,25	"
Coefficient de saponification	20,8	21,5	"
Éther (calculé en acétate de menthyle)	7,4 %	7,6 %	7,5 %
Menthol combiné	"	"	5,9 %

Il est facile, connaissant les poids d'essence fournis par les feuilles d'une part, par les inflorescences d'autre part, de calculer quelle eût été la teneur en éther de l'huile essentielle obtenue en distillant la plante entière :

$$\frac{135 \times 10,3 + 48 \times 7,5}{183} = 9,6\ \%,$$

ce qui correspond à 7,6 % de menthol combiné.

III. *Essence extraite de plantes en fleurs et complètement développées.*

	1er dosage.	2e dosage.	Moyenne.
Poids d'essence	1gr,927	2gr,980	"
Potasse demi-normale consommée	2cc,1	3cc,2	"
Coefficient de saponification	30,5	30,1	"
Éther (calculé en acétate de menthyle)	10,8 %	10,5 %	10,7 %
Menthol combiné	"	"	8,4 %

D'après ces résultats, *l'essence de menthe s'enrichit*

en éthers du menthol pendant que la plante se développe. Mais, cette augmentation de la proportion d'éthers ne se produit que dans la feuille; aussitôt que les grappes florales apparaissent, une partie de l'huile essentielle y émigre et, par suite des réactions particulières qui s'opèrent dans la fleur, réactions dont je rechercherai bientôt la nature, la proportion de menthol combiné diminue sensiblement dans cette partie du végétal.

Il en résulte que l'enrichissement en éthers de l'ensemble des huiles essentielles réparties entre les divers organes de la menthe poivrée, très rapide pendant les premières phases de la végétation, devient de plus en plus lent, au fur et à mesure que les sommités se développent et que la floraison approche.

En résumé, j'arrive à une conclusion analogue à celle des études qui précèdent, à savoir :

L'éthérification a pour siège les parties vertes de la plante.

Menthol libre et menthol total. — Contrairement à ce qui a lieu lorsqu'il s'agit du linalol, le dosage du menthol par éthérification et saponification ultérieure donne des résultats rigoureux, à cause de la stabilité de cet alcool. Voici les nombres que j'ai obtenus :

I. *Essence extraite avant l'apparition des boutons.*

	1re acétylation.	2e acétylation.	Moyenne.
Poids d'essence acétylée..	3gr,100	4gr,244	″
Potasse demi-normale consommée...............	16cc,65	23cc,1	″
Coefficient de saponification du produit acétylé..	150,4	152,4	151,4
Teneur en éther du produit acétylé...........	″	″	53,5 %
Menthol libre dans l'essence primitive.........	″	″	44,3 %
Menthol total...........	″	″	47,2 %

II. *Essences extraites de plantes portant des boutons.*

a. Plantes débarrassées des inflorescences.

	1re acétylation.	2e acétylation.	Moyenne.
Poids d'essence acétylée..	2gr,588	3gr,313	″
Potasse demi-normale consommée................	15cc,05	19cc,15	″
Coefficient de saponification du produit acétylé..	162,8	161,9	162,4
Teneur en éther du produit acétylé............	″	″	57,4 %
Menthol libre dans l'essence primitive.........	″	″	42,2 %
Menthol total............	″	″	50,3 %

b. Inflorescences seules.

	1re acétylation.	2e acétylation.	Moyenne.
Poids d'essence acétylée..	3gr,504	3gr,152	″
Potasse demi-normale consommée...............	14cc,9	13cc,7	″
Coefficient de saponification du produit acétylé.	119,0	121,7	120,3
Teneur en éther du produit acétylé............	″	″	42,1 %
Menthol libre dans l'essence primitive.........	″	″	29,9 %
Menthol total............	″	″	35,8 %

Si l'on avait distillé la plante tout entière, on aurait obtenu une essence renfermant :

Menthol libre..................	39 %
Menthol total..................	46,6 %

III. *Essence extraite de plantes fleuries et complètement développées.*

	1re acétylation.	2e acétylation.	Moyenne.
Poids d'essence acétylée..	2gr,158	2gr,503	″
Potasse demi-normale consommée...............	10cc,45	12cc,25	″
Coefficient de saponification du produit acétylé.	135,3	137,0	136,3

	1re acétylation.	2e acétylation.	Moyenne.
Teneur en éther du produit acétylé...........	"	"	48,2 %
Menthol libre dans l'essence primitive........	"	"	32,1 %
Menthol total............	"	"	40,5 %

On voit que, *pendant la végétation, la proportion de menthol libre diminue d'une façon suffisamment sensible pour que, malgré l'augmentation de la proportion de menthol combiné, la richesse totale en menthol devienne de plus en plus faible.*

Lorsque l'huile essentielle abandonne la feuille pour se localiser dans la fleur, on y voit diminuer, non seulement la proportion de menthol libre, mais encore celle de menthol à l'état d'éther. L'appauvrissement d'une essence de menthe en menthol est un phénomène connexe du développement des inflorescences.

Je me bornerai, pour le moment, à noter ce fait, pour y revenir lorsque j'aurai montré dans quel sens varie, pendant la végétation, la richesse de l'essence en menthone.

Menthone. — La menthone a été dosée à l'aide de la méthode décrite plus haut et a fourni les résultats ci-après :

I. *Essence extraite avant l'apparition des boutons.*

	1re hydrogénation.	2e hydrogénation.	Moyenne.
Poids d'essence hydrogénée et acétylée.............	2gr,113	2gr,005	"
Potasse demi-normale consommée...............	12cc,7	12cc,25	"
Coefficient de saponification....................	168,1	171,5	169,8
Coeff. de sapon. correspondant à la menthone.	"	"	18,4
Menthone dans l'essence primitive..............	"	"	5,2 %

II. *Essences extraites de plantes portant des boutons.*

a. Plantes débarrassées des inflorescences.

	1re hydrogénation.		2e hydrogénation.	Moyenne.
Poids d'essence hydrogénée et acétylée	3gr,006	1gr,930	2gr,205	"
Potasse demi-normale consommée	19cc,15	11cc,5	14cc,0	"
Coefficient de saponification	178,4	177,0	177,7	177,7
Coeff. de sapon. correspondant à la menthone.	"	"	"	15,3
Menthone dans l'essence primitive	"	"	"	4,2 %

b. Inflorescences seules.

	1re hydrogénation.	2e hydrogénation.	Moyenne.
Poids d'essence hydrogénée et acétylée	0gr,877	3gr,200	"
Potasse demi-normale consommée	5cc,6	20cc,3	"
Coefficient de saponification	178,7	177,8	178,3
Coeff. de sapon. correspondant à la menthone.	"	"	58,0
Menthone dans l'essence primitive	"	"	16,7 %

L'essence qu'on aurait obtenue en distillant en même temps la plante tout entière contiendrait, d'après les résultats ci-dessus :

Menthone .... 7,5 %

III. *Essence extraite de plantes en fleurs et complètement développées.*

	1re hydrogénation.	2e hydrogénation.	Moyenne.
Poids d'essence hydrogénée et acétylée	1gr,122	2gr,015	"

	1re hydrogénation.	2e hydrogénation.	Moyenne.
Potasse demi-normale consommée	6cc,85	12cc,45	//
Coefficient de saponification	171,0	173,4	172,2
Coefficient de saponification correspondant à la menthone.	//	//	36,0
Menthone dans l'essence primitive	//	//	10,2 %

Ainsi, aussitôt que les grappes florales se dessinent, la menthone fait son apparition.

Cette cétone devient de plus en plus abondante, au fur et à mesure que la plante se développe et fleurit. Tandis qu'on n'en trouve guère que 5,2 pour 100 avant la formation des boutons, sa proportion atteint 7,5 pour 100 lorsque ceux-ci apparaissent et 10,2 pour 100 à l'époque de la floraison.

En outre, *l'huile essentielle extraite des plantes privées, autant que possible, de leurs inflorescences, ne renferme que de faibles quantités de menthone; au contraire, l'essence retirée des inflorescences, même au début de leur formation, en contient une quantité notable.*

Conclusions.

Les résultats que je viens d'énumérer vont me permettre de formuler des conclusions relatives au mécanisme suivant lequel les composés terpéniques se modifient dans la menthe poivrée. Il importe, pour cela, d'envisager ces résultats dans leur ensemble.

Au début de la végétation de la menthe, l'essence est riche en menthol, mais une faible proportion de cet alcool se trouve à l'état combiné; la menthone n'y existe encore qu'en minime quantité. Au fur et à mesure que les parties vertes se développent, la proportion d'alcool combiné augmente, comme je l'ai déjà indiqué pour d'autres alcools

dans la première partie de ce travail et comme j'aurai l'occasion de le faire remarquer plus loin pour d'autres cas encore.

Cet enrichissement de l'essence en éthers n'a lieu, en réalité, que dans les feuilles. Au contraire, lorsque l'huile essentielle, accomplissant son évolution, émigre vers les sommités fleuries, elle devient plus pauvre en éthers. Toutefois, le résultat se traduit finalement, dans l'ensemble de l'essence contenue dans le végétal, par une augmentation de la teneur totale en éthers, à cause du développement relativement considérable que prennent les parties vertes.

La proportion de menthone, très faible au début de la formation des grappes florales, augmente constamment pendant le développement de celles-ci, en même temps que diminue la richesse en menthol total, et la somme des quantités relatives de ces deux principes reste sensiblement constante. Ainsi, l'essence extraite de plantes systématiquement privées de leurs inflorescences ne renferme qu'une faible quantité de menthone, mais elle est très riche en menthol libre et en éthers. Au contraire, l'essence préparée au moyen des pousses florales, même jeunes, contient une proportion notable de menthone et des quantités relativement faibles de menthol libre et d'éthers.

En un mot, la formation des éthers du menthol a pour siège les parties vertes de la plante, tandis que la menthone prend naissance plus spécialement dans la fleur. Ce dernier point se trouve, d'ailleurs, corroboré par le fait signalé plus haut, à savoir : si la menthe poivrée se trouve modifiée par une piqûre d'insecte de façon à subir une sorte de castration, on voit disparaître, en même temps que les fleurs, la majeure partie de la menthone.

A la suite de ces observations, le mécanisme des transformations qui se produisent chez la plante apparaît nettement :

Le menthol,

$$
\begin{array}{c}
CH^3 \\
| \\
CH \\
H^2C \diagup \quad \diagdown CH^2 \\
H^2C \quad\quad CHOH \\
CH \\
| \\
CH \\
\diagup \diagdown \\
CH^3 \quad CH^3
\end{array}
$$

ayant pris naissance pendant la formation des parties vertes de la plante, s'éthérifie partiellement dans les feuilles, l'éthérification se manifestant ici encore comme une conséquence du phénomène de chlorovaporisation.

On sait que, sous l'influence des agents oxydants, le menthol donne la cétone correspondante ou menthone,

$$
\begin{array}{c}
CH^3 \\
| \\
CH \\
H^2C \diagup \quad \diagdown CH^2 \\
H^2C \quad\quad CO \\
CH \\
| \\
CH \\
\diagup \diagdown \\
CH^3 \quad CH^3
\end{array}
$$

Or, lorsque les sommités portant des boutons et plus tard des fleurs se forment, une certaine quantité d'essence s'y accumule et le menthol, tant à l'état libre qu'à l'état combiné, s'y convertit en menthone par oxydation.

Ces conclusions concordent parfaitement avec les récentes et fort intéressantes observations physiologiques de M. Curtel (¹) à savoir : au fur et à mesure du dévelop-

(¹) CURTEL, *Ann. des Sciences naturelles*, 8ᵉ série. *Bot.*, t. VI, p. 221.

pement de la fleur, les fonctions de la feuille disparaissent en elle, l'assimilation s'affaiblit ou s'annule, la transpiration devient moindre, les réactions intérieures changent de nature, l'énergie des oxydations internes se manifeste.

II. — INFLUENCE D'UNE VÉGÉTATION ACTIVE SUR LA FORMATION DE LA THUYONE ET DU THUYOL.

Il résulte des travaux qui précèdent que les métamorphoses des composés terpéniques s'effectuent en deux phases bien distinctes correspondant aux deux phases principales de la végétation :

La première est celle de l'élaboration des alcools terpéniques et de leur transformation, par élimination des éléments de l'eau, soit en éthers composés, soit à la fois, lorsqu'il s'agit d'alcools se déshydratant facilement, en éthers et en terpènes. Ces transformations, avons-nous vu, ont pour siège les organes pourvus de chlorophylle et correspondent à la période de développement des parties vertes, période d'assimilation active.

La deuxième phase coïncide avec la période de la vie de la plante pendant laquelle l'énergie respiratoire l'emporte sur le phénomène d'assimilation. La quantité d'oxygène fixée par les tissus est alors très sensible et, par oxydation, les alcools terpéniques primaires se transforment en aldéhydes, les alcools secondaires en cétones correspondantes.

J'ai pensé que, si cette manière de voir est exacte et si ces conclusions sont générales, à une période active du développement des parties vertes doit correspondre, dans une plante vivace élaborant une nouvelle quantité d'huile essentielle au cours de ce phénomène, une augmentation de la proportion des composés alcooliques et des éthers.

Il s'agissait donc d'étudier une plante qui, après une longue période de végétation lente, se développât rapide-

ment et élaborât, pendant ce prompt accroissement, une quantité notable d'huile essentielle. Cette condition était, en effet, nécessaire pour que la quantité de composés terpéniques formés fût plus abondante que la quantité de ces mêmes substances modifiée dans les organes doués d'une puissante énergie respiratoire. L'*Artemisia absynthium* L., comme je vais le montrer, se prête très bien à cette étude.

PRINCIPES CONSTITUTIFS DE L'HUILE ESSENTIELLE D'ARTEMISIA ABSYNTHIUM L.

M. Wright [1] a signalé dans l'essence d'absinthe un terpène bouillant à 150° et un autre hydrocarbure distillant à 170°-180°. M. Semmler y a découvert une cétone de la formule $C^{10}H^{16}O$ dont l'identité chimique avec la thuyone (tanacétone) [2], qui se trouve notamment dans les essences de tanaisie (*Tanacetum vulgare* L.) et de thuya (*Thuya occidentalis* L.), fut d'abord contestée, puis établie d'une façon certaine grâce à l'étude approfondie de ses dérivés. Enfin, plus récemment, les chimistes de MM. Schimmel et Cie [3] ont repris l'étude de l'essence d'absinthe et montré que ce produit renferme : probablement des traces de pinène $C^{10}H^{16}$, un peu de phellandrène $C^{10}H^{16}$, de la *thuyone* (tanacétone) $C^{10}H^{16}O$, en proportion notable, les *éthers acétique*, *valérianique* et *palmitique du thuyol,* alcool correspondant à la thuyone (17,6 pour 100 calculés en acétate), du *thuyol,* $C^{10}H^{18}O$, à l'état libre (10,3 pour 100), enfin du cadinène, $C^{15}H^{24}$.

La thuyone (tanacétone) posséderait, d'après les récentes recherches de M. Semmler [4] la formule de consti

(1) WRIGHT, *Pharm. Journ.*, 3e série, t. V, p. 233.
(2) SEMMLER, *D. chem. G.*, t. XXVII, p. 895.
(3) SCHIMMEL, *Bull. semestriel*, p. 48; avril 1897.
(4) SEMMLER, *D. chem. G.*, t. XXXIII, p. 275.

tution suivante :

```
          CH³
          |
          CH
      HC /  \ CO   ,
         |\  |
     H²C |  \| CH²
          \  /
           C
           |
           CH
          /  \
       CH³   CH³
```

Thuyone.

Par hydrogénation, au moyen du sodium et de l'alcool, elle donne naissance à l'alcool secondaire correspondant, le thuyol (alcool tanacétylique),

```
          CH³
          |
          CH
      HC /  \ CHOH
         |\  |
     H²C |  \| CH²
          \  /
           C
           |
           CH
          /  \
       CH³   CH³
```

Thuyol.

identique, d'ailleurs, avec l'alcool $C^{10}H^{18}O$ qui existe à l'état naturel dans l'*Artemisia absynthium* L.

En résumé, l'essence d'absinthe renferme notamment : une cétone, l'alcool correspondant et des éthers de cet alcool. Elle rentre donc dans la catégorie des substances que je m'étais proposé d'étudier dans ce Chapitre. En outre, les rendements en essence fournis par l'*Artemisia absynthium* L. augmentent très rapidement pendant la phase de végétation active; cette plante se prête donc parfaitement à la vérification annoncée plus haut.

Variations subies par la composition de l'essence d'Artemisia absynthium pendant la période de végétation active.

Le 8 juin 1899, après une période pendant laquelle les plantes ne s'étaient développées que très lentement, j'ai fait préparer un échantillon d'huile essentielle; le rendement a été de 0,1429 pour 100.

Environ un mois après, le 12 juillet, la végétation avait atteint son maximum d'activité; j'ai fait préparer alors, avec des plantes provenant du même champ situé dans les environs de Choisy-le-Roi, un nouvel échantillon d'essence; le rendement s'est élevé à 0,2450 pour 100.

Ainsi, pendant la période de végétation active, non seulement le poids de chaque plante a augmenté sensiblement, mais encore la proportion relative d'huile essentielle a presque doublé.

Cette remarque faite, je vais aborder l'étude chimique des deux produits préparés dans les conditions que je viens de préciser.

Leurs densités à la température de 24° étaient :

Celle de l'essence extraite	le 8 juin.........	0,9307
»	le 12 juillet......	0,9253

Éthers du thuyol. — Les éthers du thuyol ont été dosés par saponification. Ici, le titrage de l'excès de potasse à la fin de l'opération est assez pénible à cause de la coloration extrêmement intense des produits. Je suis arrivé néanmoins à des résultats exacts en ayant soin de les contrôler de la façon suivante : la teneur en éther étant déterminée d'une façon approximative par une première série de dosages, je recommençais l'opération. Après avoir saponifié des poids déterminés d'essences, je calculais (en supposant exactes les teneurs en éthers trouvées dans la première série d'analyses) le nombre n de centimètres cubes de potasse demi-normale en excès, puis je versais $n - 0,5$ cen-

timètres cubes d'acide sulfurique demi-normal. Dans ces conditions, la potasse en excès n'était pas entièrement neutralisée; en laissant l'huile essentielle se rassembler — ce qui exigeait un temps assez long — je pouvais constater que la liqueur aqueuse était encore colorée en rouge par la phtaléine, je versais alors $0^{cc},1$ d'acide sulfurique, je laissais reposer à nouveau, et ainsi de suite jusqu'à neutralisation complète.

Voici les résultats que j'ai obtenus dans la seconde série d'analyses :

Essence extraite le 8 juin.

	I.	II.	Moyenne.
Poids d'essence	$3^{gr},623$	$2^{gr},522$	〃
Potasse demi-normale consommée.	$3^{cc},7$	$2^{cc},4$	〃
Coefficient de saponification	28,6	26,6	27,6
Éther (calculé en acétate)	〃	〃	9,7 %
Thuyol combiné	〃	〃	7,6 %

Essence extraite le 12 juillet.

	I.	II.	Moyenne.
Poids d'essence	$2^{gr},955$	$2^{gr},402$	〃
Potasse demi-normale consommée.	$3^{cc},8$	$3^{cc},3$	〃
Coefficient de saponification	36,0	38,4	37,2
Éther (calculé en acétate)	〃	〃	13,1 %
Thuyol combiné	〃	〃	10,3 %

On voit que, *pendant la période de végétation active, l'huile essentielle s'enrichit, d'une façon sensible, en éthers du thuyol.*

Si l'on tient compte, en outre, de l'augmentation subie par la proportion d'essence contenue dans la plante, on arrive à cette conclusion que l'éthérification du thuyol s'est opérée assez rapidement pendant le développement d'*Artemisia absynthium.*

Remarquons encore, en passant, que l'huile essentielle d'absinthe récoltée dans les environs de Paris est moins riche en éthers que l'essence américaine, puisque cette dernière en renferme 17,6 pour 100.

Thuyol et thuyone.

Dosage du thuyol. — Le dosage du thuyol a été effectué par acétylation et saponification successives. Pour déterminer les proportions d'éther contenues dans les produits acétylés j'ai dû observer les précautions indiquées plus haut. Je résume ci-dessous les résultats auxquels j'ai été conduit :

Essence extraite le 8 juin.

	1re acétylation.	2e acétylation.	Moyenne.
Poids d'essence acétylée..	3gr,656	3gr,227	"
Potasse demi-normale consommée...............	7cc,85	6cc,7	"
Coefficient de saponification du produit acétylé.	60,1	58,1	59,1
Teneur en éther du produit acétylé...........	"	"	20,7 %
Thuyol libre dans l'essence primitive..............	"	"	9,0 %
Thuyol total............	"	"	16,6 %

Essence extraite le 12 juillet.

	1re acétylation.	2e acétylation.	Moyenne.
Poids d'essence acétylée..	4gr,888	3gr,701	"
Potasse demi-normale consommée...............	12cc,0	9cc,3	"
Coefficient de saponification du produit acétylé.	68,7	70,3	69,5
Teneur en éther du produit acétylé...........	"	"	24,3 %
Thuyol libre dans l'essence primitive..............	"	"	9,2 %
Thuyol total............	"	"	19,5 %

Nous voyons déjà que *la proportion de thuyol libre reste constante,* c'est-à-dire que la quantité de thuyol qui prend naissance au cours de la végétation compense à peu près exactement la quantité de thuyol qui se métamorphose.

Dosage de la thuyone. — Le dosage de la thuyone a été effectué comme lorsqu'il s'est agi de la menthone,

en ayant soin, cependant, d'employer des proportions d'alcool et de sodium quatre fois plus fortes. Ici, malgré les précautions prises, malgré la multiplicité des dosages, les résultats sont un peu incertains à cause de la coloration extrêmement intense du produit, coloration qui est communiquée à la portion aqueuse du liquide et qui rend difficilement perceptible le changement de teinte de l'indicateur. Toutefois, les différences observées avec les deux produits se trouvent être toujours dans le même sens, de sorte qu'il m'est permis de conclure, sinon sur les richesses absolues des essences analysées en thuyone, du moins sur leurs richesses relatives. D'ailleurs, ces conclusions vont être corroborées par une autre étude.

Voici les résultats de l'analyse qui m'a paru présenter le plus de garantie :

	Essence extraite	
	le 8 juin.	le 12 juillet.
Poids d'essence hydrogénée et acétylée	$2^{gr},045$	$2^{gr},185$
Potasse demi-normale consommée.	$14^{cc},7$	$14^{cc},6$
Coefficient de saponification	201,2	187,1
Coefficient de saponification correspondant à la thuyone	142,1	117,6
Thuyone dans l'essence primitive	43,1 %	35,0 %

Donc, *pendant la période de végétation active, une partie du thuyol qui prend naissance se transforme bien en thuyone* (¹), *mais cette transformation est moindre que pendant la période de végétation lente*, de sorte que la proportion de thuyone, exprimée en centièmes de l'essence, a diminué.

Vérification des résultats des dosages du thuyol et de la thuyone. — Il importait de vérifier les résultats que je viens d'exposer en analysant, dans les deux cas, les fractions correspondant à la thuyone et au thuyol.

(¹) En effet, le calcul montre que la proportion de thuyone *exprimée par rapport au poids de la plante* va en croissant.

Les deux essences, soumises à la distillation fractionnée, après saponification des éthers, ont donné :

	Essence extraite le 8 juin.		Essence extraite le 12 juillet.	
	Poids.	Pouvoir rotatoire.	Poids.	Pouvoir rotatoire.
I. Fraction bouillant au-dessous de 200°.	gr 19,1	"	gr 18,7	"
II. Fraction bouillant de 200°-202°....	25,5	+30°32′	20,5	+29°30′
III. Fraction bouillant de 202°-208°....	19,3	+29°22′	20,4	+28°19′
IV. Fraction bouillant de 208°-215°....	4,4	"	4,5	"
V. Fraction bouillant de 215°-220°....	huile bleue		huile bleue	

J'ai analysé, en vue de la détermination des proportions de thuyone et de thuyol, les fractions 200-202°, 202-208° et 208-215°. Voici les résultats que j'ai obtenus :

	Essence extraite le 8 juin.		Essence extraite le 12 juillet.	
	Thuyone.	Thuyol.	Thuyone.	Thuyol.
Fraction 200-202°.	92,1 %	"	91,3 %	"
Fraction 202-208°.	75,1 %	14 %	73,7 %	17,2 %
Fraction 208-215°.	"	83,5 %	"	85,1 %

Ces analyses montrent encore que le premier produit renferme moins de thuyol et plus de thuyone que le second.

Comparaison entre les pouvoirs rotatoires de la thuyone et du thuyol. — Je me suis proposé de rechercher si le pouvoir rotatoire de la thuyone se modifie au cours de la végétation et de comparer l'activité optique de cette cétone à celle du thuyol correspondant.

A cet effet, j'ai purifié la thuyone en passant par l'intermédiaire de sa combinaison bisulfitique. Celle-ci s'obtient, comme on sait, en agitant un mélange de deux volumes de thuyone, deux volumes de solution concentrée

de bisulfite de sodium et trois volumes d'alcool à 95°; après quelques jours de repos, on refroidit le mélange, on essore le précipité formé et on le lave à l'éther; ainsi purifiée la combinaison bisulfitique est traitée par la soude et soumise à l'action d'un courant de vapeur d'eau.

Les thuyones extraites des deux essences étudiées possédaient les pouvoirs rotatoires + 40°40′ et + 40°38′.

Donc, le pouvoir rotatoire de la thuyone ne se modifie pas pendant la végétation.

J'ai isolé le thuyol des impuretés qui l'accompagnaient au moyen de la méthode préconisée par M. Haller pour l'extraction des alcools terpéniques. Le mode opératoire que j'ai employé est analogue à celui qui se trouve décrit plus haut à propos de l'extraction du linalol. Le pouvoir rotatoire du thuyol ainsi purifié est de + 53°.

On voit que le thuyol possède un pouvoir rotatoire plus élevé que la cétone correspondante, comme cela a lieu, d'ailleurs, pour le menthol.

Conclusions.

Je vais montrer que les résultats de cette étude concordent parfaitement avec les conclusions formulées dans ce qui précède au sujet de la formation des éthers et des cétones terpéniques.

Pendant la période considérée, période de végétation active, on a vu, non seulement le poids de la plante augmenter considérablement, mais encore la proportion relative d'huile essentielle atteindre une valeur presque double de sa valeur au premier stade. Une quantité notable de thuyol a pris naissance. La vive lumière, en même temps qu'elle a diminué l'activité respiratoire, a augmenté l'énergie de la fonction assimilatoire. Les deux effets ont alors concordé pour que la résultante des deux fonctions fût en faveur de l'assimilation. La quantité d'oxygène fixée par la plante est alors devenue insuffisante pour transformer en thuyone une proportion de thuyol aussi importante que durant la

période de végétation lente. Il en résulte que la proportion de thuyone, exprimée par rapport à 100 parties d'essence, est plus faible au second stade qu'au premier. Au contraire, la proportion de thuyol augmente pendant la période de végétation active. Quant à l'éthérification, elle suit la marche normale ([1]).

En résumé, pendant la période de végétation active, du thuyol continue à prendre naissance en quantité notable. Ce thuyol se transforme partiellement en éthers, par un mécanisme sur lequel j'ai déjà insisté, et en thuyone par oxydation. Toutefois, la proportion de thuyol qui, pendant la période considérée, se convertit en thuyone, étant moindre que dans la phase précédente, on voit bien augmenter la quantité totale de thuyone dans la plante, mais sa proportion dans l'huile essentielle diminue.

Cet ensemble d'observations a mis en lumière la nature des réactions qui président aux variations subies par les huiles essentielles renfermant, en même temps que des alcools terpéniques (à l'état libre et à l'état d'éthers), les cétones correspondant à ces alcools.

Je ferai remarquer, en terminant ce Chapitre, que les conclusions qui y sont formulées concordent parfaitement avec celles de la première Partie de mon travail.

IIIe PARTIE.

ÉTHERS COMPOSÉS, ALCOOLS TERPÉNIQUES, CÉTONES NE CORRESPONDANT PAS IMMÉDIATEMENT A CES ALCOOLS.

Dans les deux premières Parties de ce travail, j'ai

([1]) Pour obtenir des différences sensibles entre les deux produits étudiés, je me suis adressé à des plantes cultivées dans les environs de Paris où la transition entre l'hiver et l'été est à la fois plus brusque et plus sensible que dans le Midi de la France et où, en conséquence, à une période de végétation lente, pendant laquelle les principes immédiats se transforment énergiquement, succède brusquement une période de végétation extrêmement active.

montré les relations qui existent entre les phénomènes spécifiques des deux principales phases de la végétation et les processus suivant lesquels les composés terpéniques se transforment dans la plante, lorsque ces composés terpéniques sont des terpènes, des éthers composés, des alcools et les aldéhydes correspondantes, ou bien des terpènes, des éthers composés, des alcools et les cétones correspondantes coexistant dans les huiles essentielles.

Je me propose maintenant d'étendre le problème au cas d'une huile essentielle, celle de *Pelargonium species,* qui renferme, en même temps que des éthers composés et deux alcools terpéniques, une cétone ne correspondant, d'une façon immédiate, à aucun de ces deux alcools.

GENÈSE DES CONSTITUANTS TERPÉNIQUES DE L'ESSENCE DE PELARGONIUM SPECIES.

Modifications subies pendant la végétation.

COMPOSITION CHIMIQUE DE L'ESSENCE DE PELARGONIUM SPECIES.

M. Gintl (1), le premier, annonça la présence, dans l'essence de géranium, d'un alcool, le géraniol,

$$CH^3-\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}}=CH-CH^2-CH^2-\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}}=CH-CH^2OH$$

découvert par M. Jacobsen (2) dans l'essence de palma rosa.

Plus tard, MM. Bertram et Gildemeister démontrèrent que cet alcool existait dans les essences de géranium, non seulement à l'état libre, mais encore à l'état d'éthers composés parmi lesquels domine l'éther tiglique.

MM. Barbier et Bouveault (3) firent une étude approfondie de l'essence de géranium Bourbon et signalèrent dans cette essence : 1° une substance douée d'une odeur

(1) Gintl, *Jahresb. d. Chem.*, p. 941; 1879.

(2) Jacobsen, *Ann. Chem.*, t. CLVII, p. 232.

(3) Barbier et Bouveault, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences,* t. CXVIII et CXIX.

désagréable; 2° un alcool $C^{10}H^{18}O$ qu'ils envisagèrent comme identique avec le linalol; 3° un mélange de deux cétones $C^{10}H^{16}O$ et $C^{10}H^{18}O$; 4° un produit bouillant à 115°-116° sous 10^{mm}, auquel, croyant à son individualité chimique, ils donnèrent le nom de *rhodinol;* 5° une autre fraction qui était constituée par des éthers des acides acétique, isobutyrique, valérianique, tiglique, et d'un acide bouillant à 250°; 6° enfin un éther oxyde et un produit cristallisé comparable au stéaroptère de l'essence de rose.

Peu de temps après, M. Monnet prit un brevet pour l'extraction du *rhodinol* et y indiqua que la fraction distillant entre 90° et 100° sous 10^{mm} de pression renfermait une cétone identique à celle de l'essence de menthe indigène et possédant une odeur très pénétrante de menthe poivrée.

Pendant longtemps, l'existence d'un alcool répondant à la formule $C^{10}H^{20}O$ au nombre des constituants de l'essence de rose fut controversée; mais, depuis quelques années, les divers savants qui se sont occupés de la question admettent la présence de ce composé dans les essences de géranium et de rose.

Tiemann et Schmidt (1) considèrent cet alcool (appelé aujourd'hui *rhodinol* par MM. Barbier et Bouveault, *réuniol* par M. Hesse) comme identique avec le citronellol (alcool $C^{10}H^{20}O$ obtenu par hydrogénation du citronellal, aldéhyde contenue dans l'essence de citronelle), mais existant dans l'essence de rose sous la modification gauche, et dans l'essence de géranium à l'état de mélange des deux isomères droit et gauche, ce dernier en quantité prédominante.

Les deux savants allemands ont été conduits à lui attribuer la constitution suivante :

$$\begin{array}{l}CH^3-\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}}=CH-CH^2-CH^2-\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{CH}}-CH^2-CH^2OH.\end{array}$$

MM. Barbier et Bouveault (2) voient, au contraire, une

(1) TIEMANN et SCHMIDT, *D. chem. G.*, t. XXIX et XXX.

(2) BARBIER et BOUVEAULT, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CXXII, p. 674, 795.

différence chimique entre le rhodinol et le citronellol. Ils assignent au rhodinol la formule

$$\underset{\displaystyle CH^3}{CH^3-\overset{}{C}}=CH-CH^2-CH^2-\underset{\displaystyle CH^3}{CH}-CH^2-CH^2OH.$$

adoptée d'ailleurs par MM. Tiemann et Schmidt, mais ils admettent pour le citronellol une formule de structure différente qui serait, d'après MM. Barbier et Leser (1),

$$CH^2=\underset{\displaystyle CH^3}{C}-CH^2-CH^2-CH^2-\underset{\displaystyle CH^3}{CH}-CH^2-CH^2OH.$$

Enfin, M. Naschold (2) pense se trouver en présence d'un alcool secondaire ou tertiaire et s'arrête provisoirement à la constitution

$$CH^2=CH-CH^2-CH^2-\underset{\displaystyle CH^3}{CH}-CH^2-CH^2-CHOH-CH^3.$$

MM. J. Dupont et Guerlain (3) ayant montré que l'essence de rose de France contient un éther fortement lévogyre jouant, au point de vue du parfum, un rôle considérable, je m'étais demandé s'il n'en était pas de même de l'essence de géranium et je recherchai si cette essence, comme celle de rose, renfermait des éthers actifs sur la lumière polarisée (4). Je constatai, dans tous les cas, un abaissement très sensible du pouvoir lévogyre par saponification des éthers et reconnus que la portion la plus volatile avec la vapeur d'eau était à la fois la plus fine, la plus active et celle dont le pouvoir rotatoire subissait l'abaissement le plus sensible par traitement au moyen de la potasse alcoolique.

---

(1) Barbier et Leser, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CXXIV, p. 1308.

(2) Naschold, *Inaug. Dissert.*, Gœttingen. 1896.

(3) Dupont et Guerlain, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CXXIII, p. 700.

(4) Charabot, *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. XVII, p. 489.

Le pouvoir rotatoire de l'essence de palma rosa ne fut pas modifié en soumettant l'huile essentielle à l'ébullition avec la potasse alcoolique, ce qui montre que cette essence ne renferme pas d'éthers du citronellol et vient à l'appui du fait annoncé depuis par les chimistes de MM. Schimmel et Cie (1) que le citronellol ne fait pas partie constituante de l'huile essentielle de palma rosa.

En 1897, époque à laquelle je publiai mes recherches sur l'essence de géranium, je pensais que l'abaissement de pouvoir rotatoire que subit cette essence par ébullition avec la potasse alcoolique était dû à la saponification d'un éther lévogyre. J'ai pu constater depuis que cette variation provient notamment de l'élimination d'acides actifs et en partie cependant à la présence de l'éther actif que j'avais signalé déjà.

MM. Jeancard et Satie (2) ont dosé les acides libres dans l'essence de géranium et en ont trouvé des proportions assez notables. En mesurant le pouvoir rotatoire d'un produit indigène avant neutralisation des acides, après neutralisation et après saponification des éthers, j'ai trouvé les nombres : $-10°28'$, $-7°$, $-5°36'$.

COMPOSITION DE L'ESSENCE DE PELARGONIUM SPECIES A DIVERS STADES DE DÉVELOPPEMENT DE LA PLANTE.

Les produits sur lesquels a porté mon étude ont été récoltés dans le Midi de la France. Les plantes qui ont servi à leur préparation n'avaient atteint leur maturité complète que vers le 15 septembre.

Un premier échantillon a été préparé, le 18 juillet, avec des plantes vertes. Le rendement a été de 0,0623 pour 100.

Le 21 août, des plantes encore vertes, coupées dans le même champ, ont fourni un second échantillon d'huile essentielle, avec un rendement de 0,0480 pour 100.

---

(1) SCHIMMEL, *Bull. semestriel*, octobre 1898, p. 61.

(2) JEANCARD et SATIE, *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. XXIII, p. 37.

Les deux produits ainsi préparés possédaient les constantes physiques suivantes :

	Densité à 15°.	Pouvoir rotatoire ($l = 100^{mm}$).
Produit récolté le 18 juillet.....	0,897	—10°
» le 21 août.... ..	0,899	—10°16′

La densité et le pouvoir rotatoire augmentent donc pendant la végétation.

Acides libres. — A 2^{gr}-3^{gr} d'huile essentielle, on ajoute 20^{cc} d'alcool et 10^{cc} de potasse alcoolique demi-normale. Au bout de deux minutes, on précipite l'essence par addition d'eau et l'on titre l'excès de potasse au moyen d'une solution demi-normale d'acide sulfurique. Voici les résultats que j'ai obtenus en opérant ainsi :

	Produit récolté	
	le 18 juillet.	le 21 août.
Poids d'essence............	$2^{gr},934$	$2^{gr},932$
Potasse employée...........	$4^{cc},6$	$4^{cc},3$
Coefficient de saturation [1].	43,8	41,0

On voit que *l'acidité diminue pendant la maturation de la plante.*

Éthers. — Il conviendra ici de retrancher du coefficient de saponification trouvé, le coefficient de saturation des acides; c'est seulement la différence entre ces deux nombres qui correspond à la teneur vraie en éthers :

Produit récolté le 18 *juillet.*

	I.	II.	Moyenne.
Poids d'essence...............	$2^{gr},750$	$2^{gr},848$	»
Potasse demi-normale consommée........................	$5^{cc},6$	$5^{cc},9$	»
Coefficient de saponification total	57,1	58	57,5
Coefficient de saponification des éthers.....................	»	»	13,7

[1] J'appellerai ainsi le nombre de milligrammes de potasse KOH nécessaires pour neutraliser 1^{gr} d'huile essentielle.

	I.	II.	Moyenne.
Éthers (calculés en acétate de géranyle)	»	»	4,8 °/₀
Éthers (calculés en tiglate de géranyle)	»	»	5,8 °/₀
Alcools combinés (calculés en $C^{10}H^{18}O$)	»	»	3,8 °/₀

Produit récolté le 21 août.

	I	II.	Moyenne
Poids d'essence	2^{gr},328	3^{gr},170	»
Potasse demi-normale consommée	5^{cc}.4	7^{cc},3	»
Coefficient de saponification total	64,8	64,5	64,6
Coefficient de saponification des éthers	»	»	23,6
Éthers (calculés en acétate de géranyle)	»	»	8,3 °/₀
Éthers (calculés en tiglate de géranyle)	»	»	10,0 °/₀
Alcools combinés (calculés en $C^{10}H^{18}O$)	»	»	7,8 °/₀

Ces analyses montrent que, *comme dans tous les cas passés en revue dans ce qui précède, l'essence de géranium 'enrichit en éthers pendant la végétation et au fur et à mesure que la proportion des acides libres diminue*.

Il était intéressant de rechercher ce que devient le pouvoir rotatoire de l'essence lorsqu'on neutralise les acides et saponifie les éthers.

A cet effet, les deux produits ont été soumis à l'ébullition avec la potasse alcoolique, puis entraînés par un courant de vapeur d'eau :

	Pouvoir rotatoire final.	Abaissement.
Produit (I)	— 5°28′	4°32′
» (II)	— 6°34′	3°42′

L'abaissement du pouvoir rotatoire est d'autant plus élevé que la végétation est plus avancée.

Alcools (géraniol et citronellol). — Le dosage des

alcools par acétylation et saponification successives m'a fourni les résultats que voici :

Produit récolté le 18 juillet.

	1re acétylation.	2e acétylation.	Moyenne.
Poids d'essence acétylée......	2gr,567	3gr,312	»
Potasse demi-normale consommée........................	19cc,2	23cc,9	»
Coefficient de saponification du produit acétylé............	209,4	208,3	208,8
Teneur en éther du produit acétylé....................	»	»	73,1 %
Alcool libre dans l'essence primitive....................	»	»	64,0 %
Alcool total.................	»	»	67,8 %

Produit récolté le 21 août.

	1re acétylation.	2e acétylation.	Moyenne.
Poids d'essence acétylée......	2gr,322	3gr,111	»
Potasse demi-normale consommée......................	17cc,8	23cc,6	»
Coefficient de saponification du produit acétylé............	214,6	212,4	213,5
Teneur en éther du produit acétylé....................	»	»	74,7
Alcool libre dans l'essence primitive....................	»	»	62,1 %
Alcool total.................	»	»	68,6 %

On voit que, *pendant la végétation, la proportion d'alcool total augmente légèrement et la quantité d'alcool libre diminue, mais moins rapidement que ne le comporte l'augmentation des éthers,* de sorte que, au cours de l'éthérification, qui s'effectue ici sans déshydratation, une petite quantité d'alcool prend naissance.

Extraction et examen des portions alcooliques. — Pour extraire les portions alcooliques des essences de geranium, j'ai appliqué la méthode de M. Haller. Le mode opératoire auquel je me suis arrêté est un peu différent

de celui qu'ont proposé MM. Erdmann et Huth (1). En voici la description : On chauffe au bain-marie, en agitant de temps à autre, jusqu'à ce qu'on obtienne une masse à peu près homogène :

Essence saponifiée...............	100 parties
Anhydride phtalique pulvérisé...	70 parties

Cette opération doit durer environ quarante-cinq minutes. Les sels alcalins des éthers phtaliques acides du géraniol et du citronellol sont solubles dans les alcalis étendus et insolubles dans les alcalis concentrés. En traitant le produit de la réaction par une lessive concentrée de soude, on élimine l'anhydride phtalique en excès qui se dissout en passant à l'état de phtalate de sodium, tandis que les savons de soude des éthers phtaliques se précipitent sous la forme d'une huile épaisse qu'on décante et qu'on additionne d'eau. Les savons se dissolvent, tandis que les parties de l'huile essentielle non combinées avec l'anhydride phtalique surnagent. On les élimine par un ou deux lavages à l'éther. A la liqueur aqueuse limpide on ajoute une lessive de soude concentrée de façon à précipiter les éthers phtaliques acides sous forme de savons de soude, on recueille l'huile qui se réunit à la surface du liquide, on la dissout dans l'alcool, on ajoute un peu de soude et l'on chauffe le tout au bain-marie pendant une demi-heure.

Les alcools mis en liberté sont précipités par l'eau et purifiés par entraînement à la vapeur.

En opérant ainsi sur 15^{gr} de chacune des deux essences saponifiées, j'ai obtenu :

	Poids des alcools extraits.	Pouvoir rotatoire ($l = 100^{mm}$).
Produit récolté le 18 juillet....	$7^{gr},5$	$-1°32'$
» le 21 août.....	$7^{gr},2$	$-2°12'$

(1) Erdmann et Huth, *J. prakt. Chem.*, (2), t. LVI, p. 1.

La portion alcoolique de l'essence de géranium étant constituée presque exclusivement par un mélange de géraniol, qui est inactif, et d'un alcool $C^{10}H^{20}O$ (citronellol), qui est lévogyre, le produit le plus fortement actif devait aussi être le plus riche en citronellol.

Pour éliminer les causes d'erreur pouvant être dues à la présence de petites quantités d'impuretés, j'ai recommencé l'extraction des alcools en opérant en solution benzénique. Les portions alcooliques isolées possédaient les pouvoirs rotatoires suivants :

Celle du produit récolté	le 18 juillet....	— 1°30′
»	le 21 août......	— 2°16′

nombres sensiblement les mêmes que ceux obtenus à la suite de l'opération précédente.

Tiemann et Schmidt (1) ont indiqué une méthode permettant d'isoler le citronellol d'un mélange de cet alcool avec le géraniol. Cette méthode consiste à traiter, à 200°, le mélange alcoolique par l'anhydride phtalique; le géraniol est déshydraté et le citronellol transformé en éther phtalique acide. Je l'ai appliquée aux portions alcooliques des deux essences de géranium en vue de vérifier si le rapport entre la proportion de citronellol et celle de géraniol varie, pendant la végétation, comme paraissent l'indiquer les pouvoirs rotatoires de ces portions alcooliques.

Je suis parti de 7gr de chacun des deux mélanges alcooliques, j'ai éliminé une partie du géraniol en passant par l'intermédiaire de la combinaison solide que donne ce composé avec le chlorure de calcium. Les résidus ont été ensuite chauffés à 200° avec leurs poids d'anhydride phtalique. Le produit de la réaction a été additionné de soude concentrée pour dissoudre l'excès d'anhydride phtalique et l'acide phtalique formé au cours de la réac-

(1) Tiemann et Schmidt, *D. chem. G.*, t. XXIX, p. 903.

tion. Le savon de soude du phtalate acide de citronellyle et les terpènes, qui sont insolubles dans ces conditions, ont été décantés, puis traités par l'eau. La liqueur a été ensuite épuisée au moyen de l'éther, le phtalate de citronellyle précipité, puis saponifié.

En opérant exactement de la même façon sur les deux produits, j'ai obtenu :

Avec l'essence récoltée le 18 juillet..	$1^{gr},23$ de citronellol	
» le 21 août...	$1^{gr},97$	»

Je déduis de ces diverses observations que la proportion du citronellol par rapport à celle du géraniol augmente pendant la végétation.

Menthone. — Le dosage de la menthone peut être effectué ici comme il a été indiqué précédemment, à propos de l'étude de la genèse des composés du groupe du menthol. Les résultats obtenus, qui sont exacts lorsqu'on opère sur l'essence de menthe, sont beaucoup trop faibles dans le cas qui m'occupe en ce moment, sans doute à cause de la destruction d'une certaine quantité de géraniol. Toutefois, la méthode est suffisante pour le but que je poursuis et qui consiste simplement à rechercher quelle est, parmi les deux substances étudiées, celle qui renferme le plus de menthone, à condition, bien entendu, d'opérer exactement dans les mêmes conditions.

J'indique ci-dessous les résultats de mes analyses :

	Essence récoltée	
	le 18 juillet.	le 21 août.
Poids d'essence hydrogénée et acétylée	$1^{gr},974$	$3^{gr},131$
Potasse demi-normale consommée...	$14^{cc},6$	$23^{cc},45$
Coefficient de saponification (nouveau)	207,1	209,7
Coefficient de saponification (ancien)	208,8	213,5
Menthone	»	»

Ces nombres, sans signification absolue, montrent cependant que les échantillons examinés, qui avaient été préparés avec des plantes vertes, ne renfermaient pas ou, plutôt, ne pouvaient contenir que de faibles quantités de menthone. En présence de résultats semblables, il était nécessaire d'appliquer la même méthode de dosage à un produit provenant de la même récolte, mais préparé après la floraison et la maturation complète des plantes. J'ai obtenu alors les résultats que voici :

Poids d'essence hydrogénée et acétylée.......	$1^{gr},476$
Potasse demi-normale consommée............	$10^{cc},5$
Coefficient de saponification..................	200
Coeff. de sap. corresp. à la menthone.........	13,1
Menthone..................................	3,6 %

Ces nombres permettent de conclure que, dans ce cas encore, *le constituant cétonique prend naissance principalement à l'époque où la plante possède la plus grande activité respiratoire*. Le résultat est donc le même que lorsqu'il s'agit de cétones ou d'aldéhydes existant dans la plante considérée, à côté des alcools correspondants ou bien succédant à ces alcools au cours de la végétation.

Conclusions.

Les faits que je viens d'établir étant connus, il convient de les envisager dans leur ensemble et parallèlement avec les relations qui existent entre les divers composés terpéniques dont j'ai eu, dans ce Chapitre, à étudier les variations.

A mesure que la plante mûrit, la proportion des acides libres diminue et celle des éthers augmente rapidement; ce sont là, d'ailleurs, des observations tout à fait générales qui montrent bien que les éthers prennent naissance par l'action des acides sur les alcools.

Quant à la portion alcoolique de l'essence, elle s'enri-

chit en citronellol. Peut-on en conclure que cet enrichissement s'effectue aux dépens du géraniol? Cela me paraîtrait encore téméraire. Toutefois, cette transformation du géraniol en citronellol, d'après l'équation

$$\underbrace{CH^3-\underset{\displaystyle CH^3}{C}=CH-CH^2-CH^2-\underset{\displaystyle CH^3}{C}=CH-CH^2OH}_{\text{Géraniol.}}+2H$$

$$=\underbrace{CH^3-\underset{\displaystyle CH^3}{C}=CH-CH^2-CH^2-\underset{\displaystyle CH^3}{CH}-CH^2-CH^2OH}_{\text{Citronellol.}}$$

paraît assez vraisemblable, d'autant plus qu'elle s'effectuerait dans les parties vertes de la plante qui, on le sait, constituent des milieux très réducteurs. Cette hypothèse concorderait donc à la fois avec les observations d'ordre chimique que j'ai faites, et avec les données physiologiques que nous possédons. D'ailleurs, le passage du géraniol au citronellol a pu être réalisé *in vitro*, de la façon suivante :

Le géraniol donne, par oxydation, du citral

$$CH^3-\underset{\displaystyle CH^3}{C}=CH-CH^2-CH^2-\underset{\displaystyle CH^3}{C}=CH-CHO$$

d'où l'on passe facilement à l'acide géranique,

$$CH^3-\underset{\displaystyle CH^3}{C}=CH-CH^2-CH^2-\underset{\displaystyle CH^3}{C}=CH-CO^2H.$$

Cet acide, traité par le sodium en solution amylique, fixe directement, d'après Tiemann [1], deux atomes d'hydrogène pour se convertir en acide citronellique

$$CH^3-\underset{\displaystyle CH^3}{C}=CH-CH^2-CH^2-\underset{\displaystyle CH^3}{CH}-CH^2-CO^2H$$

---

[1] TIEMANN, *D. chem. G.*, t. XXXI, p. 2899

dont le sel de calcium, par distillation sèche avec du formiate de calcium, se transforme en citronellal

$$\begin{array}{l} CH^3 - \underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}} = CH - CH^2 - CH^2 - \underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{CH}} - CH^2 - CHO \end{array}$$

donnant du citronellol par hydrogénation.

Cette série de transformations montre la possibilité de saturer la double liaison qui différencie le géraniol du citronellol.

Enfin, les relations existant entre les composés de la série du menthol et ceux du groupe du citronellol, relations que je vais exposer, permettent de concevoir la formation de la menthone aux dépens du citronellol :

I. M. Wallach (¹) a réalisé, comme je vais l'indiquer, la transformation de la menthone en un composé ayant la même formule de constitution que le citronellol.

En faisant agir l'anhydride phosphorique sur la menthonoxime gauche à la température de 10°, on obtient le menthonitrile $C^9H^{17}CAz$. Ce corps prend naissance avec un meilleur rendement lorsqu'on distille la base $C^{20}H^{35}ClAz^2$ qui se prépare de la façon suivante : On traite le perchlorure de phosphore par l'isomenthonoxime en solution dans le chloroforme; après distillation de l'oxychlorure de phosphore formé, on obtient une masse cristalline soluble dans l'acide chlorhydrique qui, par l'action de l'ammoniaque, fournit une base $C^{20}H^{35}ClAz^2$ fusible à 59-60°. Distillée, cette base se dédouble en acide chlorhydrique et menthonitrile, d'après l'équation

$$C^{20}H^{35}ClAz^2 = HCl + 2C^9H^{17}CAz.$$

Le nitrile se forme encore dans l'ébullition prolongée de l'oxime au réfrigérant à reflux.

Réduit par le sodium en présence d'alcool absolu, le menthonitrile donne un mélange de deux bases, l'une d'elles possède la formule $C^{10}H^{19}AzH^2$, comme la men-

(¹) WALLACH, *Ann. Chem.*, t. CCLXXVII, p. 154.

thylamine, mais elle en diffère sensiblement par ses propriétés. M. Wallach la nomme *menthonylamine* ou *menthylamine aliphatique*. Celle-ci, sous l'action de l'acide nitreux, donne un isomère du menthol, le *menthocitronellol*, à chaîne ouverte, dont la formule est identique à celle du citronellol :

CH^3
|
CH
H^2C / \ CH^2
H^2C | | CH^2OH
CH
||
C
/ \
CH^3 CH^3

En effet, le menthonitrile fournit par saponification l'acide menthonénique $C^9H^{17}CO^2H$, qui, par oxydation au moyen du permanganate, donne un acide bibasique identique avec l'acide β-méthyladipique :

CH^3
|
CH
H^2C / \ CH^2
H^2C | | CO^2H
CO^2H

Il en résulte donc, pour le menthonitrile, la formule

CH^3
|
CH
H^2C / CH^2
H^2C | | CAz
CH
||
C
/ \
CH^3 CH^3

et, pour le menthocitronellol, la formule indiquée plus haut.

Il semble donc que la rupture de la chaîne hexaméthylénique du menthol ait pour conséquence la formation de dérivés de la série citronellique. J'ai signalé cette transformation pour mettre en évidence les relations étroites qui existent entre les composés de la série du menthol et le citronellol.

II. MM. Barbier et Bouveault (¹) ont trouvé de la menthone parmi les produits d'oxydation du citronellol.

Ce fait, rapproché de mes observations sur les tendances que possèdent les composés terpéniques à s'oxyder dans la plante, contribue à montrer que la menthone prend naissance, dans *Pelargonium species*, par oxydation du citronellol ; d'autant plus que la cétone en question se forme surtout lors de la floraison, époque à laquelle la quantité d'oxygène fixée par les tissus devient notable.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES.

Je crois utile, pour terminer cet exposé, de résumer les principaux résultats de mes recherches sur la genèse des composés terpéniques dans les végétaux.

Dans la première Partie j'ai suivi les modifications que subissent les composés appartenant au groupe du linalol dans un même organe, au fur et à mesure de la végétation, et lors de leur cheminement à travers les diverses parties de la plante. J'ai montré que le linalol,

$$\begin{array}{c} CH^3 - \underset{\substack{|\\ CH^3}}{C} = CH - CH^2 - CH^2 - \underset{\substack{|\\ CH^3}}{COH} - CH = CH^2, \end{array}$$

lorsque les organes au sein desquels ce composé évolue sont pourvus de chlorophylle, donne naissance à des éthers composés sous l'influence des acides libres et à des terpènes par déshydratation.

(¹) Barbier et Bouveault, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CXXII, p. 674 et 795.

Ces transformations, ainsi que l'indiquent les équations

$$\underbrace{R - CO^2H}_{\text{Acide.}} + \underbrace{C^{10}H^{17}OH}_{\text{Linalol.}} = \underbrace{R - CO^2C^{10}H^{17}}_{\text{Éther du linalol.}} + H^2O$$

$$\underbrace{C^{10}H^{17}OH}_{\text{Linalol.}} = \underbrace{C^{10}H^{16}}_{\text{Terpène.}} + H^2O$$

s'opèrent par élimination d'une molécule d'eau, d'une part entre une molécule d'acide et une molécule de linalol, d'autre part dans une seule molécule de linalol.

Cette première série de réactions a pour siège les parties vertes de la plante, surtout lorsqu'il y a déshydratation de l'alcool terpénique (*Citrus bergamia, Citrus bigaradia*).

Ensuite, l'énergie respiratoire l'emportant sur le phénomène d'assimilation, le linalol ou ses dérivés se modifient par voie d'oxydation et l'on obtient du citral,

$$CH^3 - \underset{\displaystyle CH^3}{\overset{|}{C}} = CH - CH^2 - CH^2 - \underset{\displaystyle CH^3}{\overset{|}{C}} = CH - CHO$$

aldéhyde correspondant au géraniol.

Ces résultats ont été obtenus en suivant les modifications que subissent les composés terpéniques dans les fruits de *Citrus bergamia,* dans la lavande et dans les diverses parties de *Citrus bigaradia.*

Le deuxième Chapitre a trait aux transformations, dans la plante, d'alcools secondaires en éthers composés et en cétones correspondantes. L'étude détaillée de la composition de l'huile essentielle de *Mentha piperita* aux divers stades du développement de la plante et dans ses principaux organes, m'a permis d'étendre au cas des alcools secondaires les lois que j'ai établies se rapportant à des alcools susceptibles de donner des aldéhydes par oxydation.

Les éthers composés prennent naissance, dans les parties vertes du végétal, par voie de déshydratation portant sur le système alcool-acide. Lorsque le menthol et ses éthers abandonnent la feuille pour se rendre dans la

fleur, on voit ces composés devenir moins abondants et faire place à la menthone :

Menthol.		Menthone.
CH^3		CH^3
CH		CH
H^2C CH^2	→	H^2C CH^2
H^2C $CH\,OH$		H^2C CO
CH		CH
CH		CH
CH^3 CH^3		CH^3 CH^3

La formation de cette cétone par oxydation du menthol a donc lieu notamment dans les fleurs, où l'énergie des oxydations internes a été mise hors de doute par l'étude du phénomène de respiration [1].

Ce mécanisme de transformation concorde avec le fait suivant que j'ai observé : lorsque les organes de reproduction de la menthe s'atrophient sous l'influence d'une piqûre d'insecte, on voit en même temps disparaître la majeure partie de la menthone.

J'ai été ainsi amené à généraliser mes conclusions qui peuvent se résumer de la façon suivante :

1° Pendant la période d'assimilation active, ou plutôt dans les organes où l'action chlorophyllienne est prédominante, on voit les alcools terpéniques prendre naissance pour se convertir ensuite en éthers et aussi, lorsqu'ils sont susceptibles de se déshydrater facilement, en terpènes. Le phénomène de chlorovaporisation possède, avec celui que je viens de signaler, des relations de cause à effet.

2° Dans les organes où l'énergie respiratoire l'emporte sur l'assimilation, les alcools et leurs éthers se transforment en aldéhydes ou en cétones correspondantes par voie d'oxydation.

Si ces principes sont généraux, en étudiant les essences

(1) Curtel, *loc. cit.*

extraites d'une plante vivace : 1° après une longue période de végétation lente; 2° immédiatement après une période de végétation très active, on devait constater les résultats suivants, à condition toutefois que la plante élaborât encore des quantités sensibles de composés terpéniques dans cette deuxième phase. Après la période de végétation lente, les alcools devaient se transformer, d'abord en éthers, puis, par oxydation, en cétones; pendant la végétation active, des alcools devaient se former à nouveau, mais alors la résultante entre les phénomènes d'assimilation et de respiration étant plus sensiblement en faveur de l'assimilation que, dans la phase précédente, la proportion d'alcool convertie en cétone devait être moindre.

En étudiant deux essences d'*Artemisia absynthium* préparées à des époques convenablement choisies, j'ai obtenu des résultats concordant d'une façon absolue avec ces prévisions.

La quantité de thuyol,

CH^3
|
CH
HC ⟋ ⟍ CHOH
H^2C | ⟍ | CH^2
C
|
CH
⟋ ⟍
CH^3 CH^3

s'est accrue plus rapidement que la quantité de thuyone.

CH^3
|
C
HC ⟋ ⟍ CO
H^2C | ⟍ | CH^2
C
|
CH
⟋ ⟍
CH^3 CH^3.

Jusque-là, je ne m'étais occupé que des composés terpéniques suivants : alcools (et leurs éthers), aldéhydes ou cétones correspondantes coexistant dans les végétaux; dans la troisième Partie de mon Travail, j'ai traité le cas d'une huile essentielle, celle de *Pelargonium species*, renfermant, en même temps que des éthers composés et deux alcools terpéniques, une cétone ne correspondant immédiatement à aucun de ces alcools, mais possédant avec l'un d'eux d'étroites relations.

Les éthers se forment au cours de la végétation comme dans tous les autres cas étudiés. La proportion de l'un des alcools, le citronellol,

$$\begin{array}{l} CH^3 - \underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}} = CH - CH^2 - CH^2 - \underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{CH}} - CH^2 - CH^2OH \end{array}$$

augmente pendant la végétation. Cet alcool peut d'ailleurs être obtenu *in vitro* en partant de l'autre alcool, le géraniol $C^{10}H^{18}O$. Quant à la cétone, elle est identique à celle que l'on rencontre dans l'essence de menthe et se forme surtout à l'approche de la floraison; MM. Barbier et Bouveault l'ont, d'ailleurs, obtenue par oxydation de l'alcool $C^{10}H^{20}O$ contenu dans l'essence de géranium.

Ainsi, le fait que les aldéhydes et les cétones prennent naissance notamment dans les organes susceptibles de fixer énergiquement l'oxygène apparaît avec une généralité suffisante. Je citerai encore, à l'appui de cette thèse, une intéressante observation faite par les chimistes de MM. Schimmel et Cie (1) sur l'huile essentielle de *Carum carvi* L. Cette huile essentielle renferme notamment : un terpène $C^{10}H^{16}$, le *limonène*, et une cétone $C^{10}H^{14}O$, la

(1) SCHIMMEL, *Bull. semestriel*, p. 24; oct. 1896.

carvone

```
         CH³                      CH³
          |                        |
          C                        C
      HC//  \CH²               HC//  \CO
       |     |                  |     |
     H²C     CH²              H²C     CH²
        \   /                    \   /
         CH                       CH
          |                        |
          C                        C
         / \\                     / \\
      CH³   CH²                CH³   CH²
```

Limonène. — Carvone.

La carvone peut d'ailleurs facilement s'obtenir en partant du limonène.

Une huile essentielle extraite de plantes systématiquement privées de leurs inflorescences ne renfermait ni limonène ni carvone ; une essence provenant de plantes en fleurs contenait des proportions notables de limonène et déjà une certaine quantité de carvone ; enfin, dans une huile essentielle retirée de plantes à un degré de développement très avancé, c'était la carvone qui dominait.

En résumé, mes recherches ont mis en lumière : d'une part, la nature des principales transformations que subissent les composés terpéniques au cours de la végétation et au fur et à mesure que ces composés émigrent dans les divers organes de la plante ; d'autre part, les liens qui rattachent certains phénomènes physiologiques à ces transformations chimiques.

Il sera donc possible, désormais, d'aborder d'autres problèmes, aussi séduisants par leur portée philosophique que par les applications qui pourront en découler. Parmi ces problèmes, il en est un auquel je m'efforcerai d'apporter une solution, je veux parler de celui qui consiste à modifier dans un sens déterminé la composition des huiles essentielles, en fournissant à la plante les matériaux nécessaires au développement des organes où s'élabore le principe dont on désire favoriser la formation.

SUR LA CHALEUR DE COMBUSTION DES LIQUIDES TRÈS VOLATILS ;

PAR MM. BERTHELOT ET DELÉPINE.

La combustion des corps combustibles, et spécialement celle des composés organiques, s'effectue avec facilité et précision dans la bombe calorimétrique, au moyen de l'oxygène comprimé à 25 atmosphères. Toutefois la combustion des corps très volatils exige des précautions particulières, si l'on veut éviter soit une vaporisation préalable partielle dans la bombe, soit une oxydation commençante par l'action chimique de l'oxygène comprimé, circonstances qui tendent à fausser les mesures calorimétriques.

Dans le *Traité pratique de Calorimétrie chimique* de l'un de nous, il est décrit (p. 160) un artifice destiné à éviter ces difficultés, et fondé sur l'emploi d'une sorte d'ampoule à parois mixtes, le fond en platine, la partie supérieure constituée par une pellicule de collodion.

Mais cet artifice n'est pas toujours suffisant, en raison de l'action dissolvante exercée par un certain nombre de vapeurs sur le collodion. De là la nécessité de recourir à d'autres procédés. L'emploi d'une ampoule de verre scellée à la lampe était tout indiqué. Mais la difficulté consiste à rompre cette ampoule, au moment même où l'on effectue l'inflammation.

Dès l'origine, l'un de nous avait eu recours à cet effet à l'incandescence électrique d'un fil métallique, entourant l'ampoule. Ce tour de main réussit en effet souvent; mais il comporte de nombreux ratés, qui en rendent la mise en œuvre pénible; surtout si l'on veut donner à l'incandescence une durée assez courte pour que la source de chaleur étrangère ainsi introduite dans la bombe ne fournisse qu'une quantité de chaleur négligeable.

Nous avons repris la question dans ces derniers temps

sous une autre forme, plus pratique et plus exacte, qui consiste à faire éclater l'ampoule par l'application d'une petite quantité de combustible, très rigoureusement pesée et dont la valeur calorimétrique soit exactement connue.

A cet effet une ampoule de verre, qui ne doit pas être trop mince, est pesée, puis remplie aussi exactement que possible (sauf sa pointe), avec le liquide volatil; on la scelle à la lampe et l'on détermine le poids du liquide intérieur : la quantité en sera voisine de 1^{gr} pour la plupart des corps mis en expérience.

On met l'ampoule en place dans la bombe, au fond d'une petite capsule de platine, et l'on dépose à côté une minime quantité ($0^{gr},03$ à $0^{gr},04$) de camphre, exactement pesée, avec une mèche de coton-poudre (pesant $0^{gr},02$ environ); cette mèche est en contact elle-même avec un fil de platine.

On ferme la bombe, on comprime l'oxygène; on place l'appareil dans le calorimètre et l'on étudie la marche du thermomètre.

Cela fait, on porte le fil de platine à l'incandescence, à l'aide d'un courant électrique. On entend aussitôt l'explosion de l'ampoule, et la combustion se produit au même moment, comme à l'ordinaire.

Il est bon d'ailleurs de s'assurer, par un essai préalable fait à blanc, que l'ampoule scellée, ou sa pointe, ne sera pas écrasée par une pression de 25 atmosphères. On peut vérifier en outre que cet essai ne donne lieu à aucune variation de poids, c'est-à-dire qu'il n'y a aucune fuite. La pratique enseigne d'ailleurs bien vite les dimensions à donner aux ampoules pour que ces conditions soit réalisées.

Pour éviter que l'ampoule ne soit projetée par accident en dehors du foyer de combustion, pendant les manipulations, ou bien au moment de l'incandescence du fil métallique — ce qui exposerait à une combustion incomplète — il est bon de fixer la pointe de l'ampoule par un petit crochet de platine lié à l'un des pôles de la pile.

A la fin de l'expérience les débris de l'ampoule se retrouvent à l'état de masse non fondue au fond de la capsule de platine.

Une variante du procédé consiste à remplacer l'ampoule par un très petit flacon de verre, à bouchon rodé à l'émeri, capable de contenir 1^{cc} environ de liquide. On le remplit presque complètement, avant de le peser. Dans ce cas, il n'y a pas à se préoccuper de la résistance du verre, mais on peut toujours redouter l'action oxydante de l'oxygène comprimé, préalablement à la combustion.

Le procédé que nous venons de décrire peut être appliqué pour les liquides les plus volatils, ainsi que pour les gaz liquéfiés, corps qu'il est facile d'enfermer dans des ampoules convenablement refroidies.

Nous allons maintenant donner quelques chiffres obtenus par cette voie, avec des corps que diverses observations nous avaient engagés à soumettre à un nouvel examen.

I. Aldéhyde éthylique : $C^2H^4O = 44$, liquide. — Très pur.

Trois déterminations faites sur des poids compris entre 0,7912 et 1,0672 ; soit pour 1^{gr} :

$$6340^{cal},3;\quad 6327^{cal},1;\quad 6346^{cal},0.$$

Le poids du camphre auxiliaire a varié de $0^{gr},0331$ à $0^{gr},0384$.

Chaleur de combustion moléculaire de l'aldéhyde à volume constant	Cal 278,86
Chaleur de combustion moléculaire à pression constante	279,15
Formation par les éléments (1)	+ 47,45 liquide;
»	+ 41,45 gaz;
»	+ 51,0 dissous.

Ces chiffres s'écartent notablement des valeurs $+57^{Cal},1$

(1) C diamant; H gaz; O gaz.

et $+51^{Cal},1$ précédemment données, d'après des expériences exécutées sur la détonation d'un mélange d'oxygène et d'aldéhyde gazeux.

L'écart est attribuable à une cause d'erreur qui avait passé inaperçue, à savoir l'oxydation lente que ce dernier mélange éprouve, pendant l'intervalle écoulé entre le remplissage de la bombe et la combustion. Cette dernière change tout en acide carbonique et en eau ; mais la portion d'aldéhyde partiellement oxydée au préalable a dégagé une quantité de chaleur notable et qui a été perdue pour les mesures finales. On tire de là :

1° C^2H^4 gaz + O gaz = C^2H^4O gaz .... $+56^{Cal}$
C^2H^4O gaz + O gaz = $C^2H^4O^2$ gaz (condensation normale)............ .... $+65^{Cal},8$

Ces valeurs vont croissant avec le caractère acide du composé.

2° C^2H^4O diss. + O gaz = $C^2H^4O^2$ dissous....... $+66^{Cal},5$

Cette valeur est voisine de la précédente, déterminée également pour des états physiques correspondants.

3° C^2H^4O liq. + O gaz = $C^2H^4O^2$ liquide........ $+69^{Cal},8$
Valeur comparable, en raison de la correspondance des états, à la suivante :
$C^5H^{10}O$ liq. (aldéhyde) + O gaz = $C^5H^{10}O^2$ (acide valérique) liquide......................... $+68^{Cal},2$

On voit que les chiffres obtenus avec les deux aldéhydes changés en acides sont voisins pour les corps homologues pris sous le même état physique.

De même, toujours en établissant la correspondance des états physiques,

C^7H^6O liq. + O gaz + $C^7H^6O^2$ (acide benzoïque) liquide. $+65^{Cal},5$

4° C^2H^4O liq. + O gaz = $C^2H^4O^2$ cristallisé...... $+72^{Cal},25$
Cette valeur est comparable à la suivante, relative à une réaction similaire :
C^7H^6O liq. + O gaz = $C^7H^6O^2$ cristallisé...... $+68^{Cal},8$

II. MÉTHYLAL : $CH^2 \langle {OCH^3 \atop OCH^3} = 76$, liquide.

Ce corps a été purifié avec soin; il était exempt d'éther méthylformique, corps qu'il est sujet à renfermer. A cet effet, nous l'avons préparé au moyen de l'aldéhyde formique et de l'alcool méthylique, en présence d'acide sulfurique. Après quelques rectifications avec le tube de Lebel et Henninger à cinq boules, le méthylal bouillait à 42°, sous 760^{mm} de pression.

Cette méthode de préparation exclut la présence de formiate de méthyle, que l'on obtient toujours, au contraire, quand on oxyde l'alcool méthylique par le bioxyde de manganèse et l'acide sulfurique. La composition a été vérifiée par l'analyse.

4 déterminations ont été faites sur les poids suivants : $1^{gr},3772$; 1,2308; 1,1996; 0,8584. Elles ont donné pour 1^{gr}:

$6091^{cal},9$; 6063,4; 6076,3; 6078,8.

Moyenne : 6077,8.

On tire de là :

Chaleur de combustion moléculaire du méthylal à volume constant .... $461^{Cal},9$

Chaleur de combustion moléculaire à pression constante .... $462^{Cal},5$

Formation par les éléments : +96,4 liq.

III. FORMIATE DE MÉTHYLE : $CHO^2.CH^3 = 60$, liquide.

Rectifié à point fixe (31°,7, $H = 0^m,752$).

3 combustions sur $1^{gr},2252$; 1,2615; 0,9510. Elles ont donné pour 1^{gr} :

$3888^{cal},9$; 3881,5; 3889,3.

Moyenne : 3886,6.

D'où l'on tire

Chaleur de combustion du formiate de méthyle à volume constant et à pression constante.......... $+233^{Cal},2$

Formation par les éléments, $+93,4$ liq.; $+86,5$ gaz;

» $+94,5$ dissous.

IV. Formiate d'éthyle : $C^2H^3O^2.CH^3 = 74$, liquide.

Après contact avec le chlorure de calcium fondu rectifié à $53°,8$ ($H = 0^m,760$). La composition a été vérifiée par l'analyse.

2 combustions sur $1^{gr},1847$ et $1,1847$. Pour 1^{gr} :

$5294^{cal},5$ et $5284,3$.

Moyenne : $5289,5$.

Chaleur de combustion à volume constant... $391^{Cal},4$

» à pression constante. $391^{Cal},7$

Chaleur de formation par les éléments, $+ 98,2$ liquide;

» $+ 90,8$ gaz;

» $+100,3$ dissous.

Cet éther, saponifié par l'eau de baryte, a fourni, d'après le titre alcalimétrique : $76,1$ centièmes d'acide formique. Calculé : $76,6$.

V. Aldéhyde propylique : $C^3H^6O = 58$, liquide.

Ce corps est difficile à purifier complètement.

Un produit aussi pur que possible a fourni à l'analyse :

$C = 61,48$,
$H = 10,71$;

au lieu de

$C = 62,08$,
$H = 10,34$.

Il y avait quelque trace de matière étrangère, sans doute attribuable à la formation d'un peu d'eau par condensation moléculaire donnant lieu à un produit moins

volatil. En raison de l'analyse précédente, nous avons cru devoir ajouter à la chaleur de combustion trouvée pour l'unité de poids un centième de sa valeur, afin de tenir compte de cette impureté.

C'est dans ces conditions approximatives que sont faites les évalutions suivantes, reposant sur 2 combustions :

Chaleur de combustion moléculaire de l'aldéhyde propylique à volume constant.	Cal 433,8
Chaleur de combustion moléculaire à pression constante.	434,35
Formation par les éléments	+ 55,55

Ce chiffre surpasse de 8^{Cal},1 la chaleur de formation de son homologue inférieur, l'aldéhyde éthylique.

On a encore

C^3H^6O liq. + O = gaz $C^3H^6O^2$ (acide propionique) liq. dégage + 66,9

Valeur voisine des chiffres 69,8 et 68,2, obtenus respectivement pour les aldéhydes éthylique et benzylique, avec des états physiques correspondants.

VI. Aldéhyde isopropylique (Acétone) : $C^3H^6O = 58$; liquide.

Ce corps a été purifié avec soin par les méthodes connues.

3 combustions sur 1^{gr},0965; 1,1586; 0,9518. Pour 1^{gr} :

7350^{cal},8; 7349,0; 7351,9.

Moyenne : 7350,6.

Chaleur de combustion à volume constant...	426^{Cal},3
» à pression constante.	426^{Cal},9
Formation par les éléments	$+63^{Cal}$ liquide;
»	+55,5 gaz;
»	+65,5 dissous.

Le chiffre 63 surpasse de 7^{Cal},5 celui de l'aldéhyde propylique normal, corps isomérique.

Le troisième isomère, l'alcool allylique, répond, d'après M. Louguinine, à $+47^{Cal},2$ (liquide).

Ainsi, la chaleur de formation va croissant de l'alcool à l'aldéhyde isomère.

Cette relation est d'ailleurs inverse de celle des points d'ébullition :

Alcool allylique, 95°,6 ;
Acétone, 56° ;
Aldéhyde propylique, 49°.

On voit qu'on ne saurait conclure en général de l'ordre de grandeur des points d'ébullition à celui des chaleurs de formation.

Si l'on compare la formation des alcools par les aldéhydes correspondants, on a des nombres assez voisins :

		Ca
Alcool éthylique.....	C^2H^4O liq. + H^2 = C^2H^6O liq..........	+22,[illegible]
Alcool propylique ...	C^3H^6O liq. + H^2 = C^3H^8O liq. (normal).	+23,[illegible]
Alcool isopropylique.	C^3H^6O liq. + H^2 = C^3H^8O liq. (iso).....	+17,[illegible]
Alcool benzylique ...	C^7H^6O liq. + H^2 = C^7H^8O liq...........	+15,[illegible]
Alcool campholique .	$C^{10}H^{16}O$ solide + H^2 = $C^{10}H^{18}O$ sol.....	+16,[illegible]

SUR LES CHALEURS DE COMBUSTION ET DE FORMATION DES COMPOSÉS IODÉS ;

PAR M. BERTHELOT.

J'ai entrepris une étude méthodique des chaleurs de combustion et de formation des composés organiques iodés les plus simples et les plus importants.

L'emploi de la bombe calorimétrique et de l'oxygène comprimé offre à cet égard des facilités toutes particulières. En effet, la combustion des corps iodés s'y effectue avec mise en liberté de la totalité de l'iode, sans dose sensible d'acide iodhydrique ou d'acide iodique : c'est ce que j'avais reconnu, il y a une vingtaine d'années, lors de mes pre-

miers essais; je l'ai vérifié dans mes nouvelles études, plus approfondies.

En outre, j'ai observé que les composés les plus riches en iode, tels que l'iodoforme, CHI^3, et l'éthylène periodé, C^2I^4, brûlent aisément et entièrement dans l'oxygène comprimé: contrairement aux opinions reçues d'après leur difficile combustibilité apparente au contact de l'air. Il suffit d'une faible amorce de coton-poudre pour en déterminer la combustion dans la bombe.

J'ajouterai qu'en raison de la proportion centésimale minime du carbone contenu dans les composés iodés les plus simples, j'ai dû employer des poids considérables de ces composés, poids s'élevant jusqu'à 8gr dans certains cas, afin d'obtenir des quantités de chaleur suffisantes pour assurer la précision des déterminations.

Les doses d'acide azotique formées dans la combustion des composés iodés au sein de la bombe sont très faibles, généralement inférieures à 0gr,015 pour les poids indiqués dans les expériences.

Voici les résultats observés; je les énumérerai brièvement.

I. Formène monoiodé. *Éther méthyliodhydrique :* $CH^2L = 142$; liquide.

Distillé, à point fixe (41°) et analysé

	Trouvé.	Calculé.
C	8,68	8,41
H	2,26	2,11
I	89,19	89,48
	100,13	

Combustions.

1re *série*, exécutée par la méthode ordinaire, c'est-à-dire en plaçant le liquide dans une capsule de platine, close dans sa partie supérieure par un mince capuchon de collodion. 2 opérations faites sur 3gr,4979 et 2gr,5300.

Elles ont fourni, pour 1^{gr} de matière, $1374^{cal},1$ et $1387^{cal},6$. Moyenne : $1380^{cal},8$.

2e *série*, exécutée avec l'éther renfermé dans une ampoule de verre scellée, que l'on fait éclater (*voir* p. 290), 4 opérations, exécutées sur $3^{gr},386$, $2^{gr},440$, $2^{gr},9557$, $3^{gr},1064$; soit, pour 1^{gr}, $1376^{cal},2$, $1368^{cal},4$, $1362^{cal},8$, $1365^{cal},0$. En moyenne : $1368^{cal},1$.

L'écart de ces deux séries, soit 12,7, est sensible : je l'attribue à la transformation partielle du composé en vapeur, dans la première série, ce qui donne évidemment un excès. Je préfère donc la seconde série. On en déduit :

	Cal
Pour le *poids moléculaire* à volume constant.....	193,25
» à pression constante...	194,7
Formation par les éléments	
(diamant + H^3 + I solide)........................	+3,1
CH^3I gaz..	−3,4
I gazeux..	+9,9
CH^3 gaz...	+3,4

II. Formène biiodé ou *Iodure de méthylène :*
$CH^2I^2 = 268$; liquide.

Rectifié sous pression réduite (39^{mm}), à la température de 88°, puis analysé.

	Trouvé.	Calculé.
C...........................	4,55	4,49
H...........................	0,81	0,74
I...........................	94,57	94,77
	99,93	

3 *combustions* sur des poids de $4^{gr},8043$, $5^{gr},2525$ et $3^{gr},3565$; soit, pour 1^{gr}, $664^{cal},4$, $662^{cal},2$, $667^{cal},7$.
Moyenne : $664^{cal},6$.

Soit pour le *poids moléculaire* à volume constant.....	178,1
» à pression constante..	178,4
Formation par les éléments. I^2 solide...............	−15,1
I^2 gaz.................	− 1,5

III. FORMÈNE TRIIODÉ OU IODOFORME : $CHI^3 = 384$; cristallisé.

Analysé :

	Trouvé.	Calculé.
C	3,12	3,05
H	0,36	0,25
I	96,46	96,70
	99,94	

3 *combustions* (¹) sur des poids de 4gr,2292, 4gr,8153 et 4gr,5068; soit, pour 1gr, 411cal,8, 410cal,7, 409cal,3. En moyenne : 410cal,95.

Pour le *poids moléculaire* à volume constant......	161,8
» à pression constante...	161,9
Formation par les éléments. I^3 solide...........	—33,0
I^3 gaz..............	—11,6

On a, dès lors, le Tableau suivant des chaleurs de formation rapportées à I solide :

	État actuel.			Différence brute.	État gazeux du composé.
CH^4 gaz....	+18.9		»	—15,8	—22,3
CH^3I liq. ..	+ 3,1	gaz.	—3,4	—18,2	»
CH^2I^2 liq...	—15,1		»	—17,9	»
CHI^3 solide.	—33,0		»		

D'après ces chiffres, la substitution iodée (I solide substitué à H gaz; tous les corps dans leur état actuel) absorbe de la chaleur en quantité à peu près proportionnelle au nombre d'atomes substitués.

Dans l'état gazeux du composé, le calcul ne peut être fait que pour CH^3I. On a encore, pour la réaction totale, dans ce cas,

$CH^4 + I^2$ gaz = CH^3I gaz + HI, gaz absorbe.....	—21,9
CH^4 gaz + I^2 sol. = CH^3I gaz + HI gaz..............	—28,7
CH^3I liq. + I^2 sol. = CH^2I^2 liq. + HI gaz............	—24,6
CH^2I^2 liq. + I^2 sol. = CHI^3 + HI gaz..................	—24,3

(¹) La bombe contenait 5gr d'eau mise à l'avance. On a trouvé dans

La réaction complète absorbe donc de la chaleur dans tous les cas; ce qui montre l'impossibilité d'une réaction simple et sans produits auxiliaires ou secondaires, entre l'iode et le carbure, ou ses dérivés iodés.

C'est une conclusion à laquelle j'avais été conduit depuis longtemps et qui se trouve confirmée par les déterminations exactes du présent Mémoire.

IV. Éthane iodé (*Éther éthyliodhydrique, iodure d'éthyle*) : $C^2H^5I = 156$ liq.

Rectifié à la température fixe de 71°. *Analysé.*

	Trouvé.	Calculé.
C	15,61	15,38
H	3,27	3,20
I	80,49	81,62
	99,87	

2 *combustions* sur $2^{gr},1651$ et $2^{gr},6579$; dans des ampoules de verre, chaleur dégagée par 1^{gr} : $2274^{cal},2$, $2282^{cal},2$. En moyenne : $2278^{cal},2$.

Pour le *poids moléculaire* à volume constant.... $355^{Cal},4$
» à pression constante.. $356^{Cal},0$
Formation par les éléments. I solide. +5,12 liq. — 2,4 gaz.
Différence avec l'iodure de méthyle : +2,0 liq. + 1,0 gaz.
La substitution de I solide à H gaz, dans C^2H^6.... $-18^{Cal},2$
C^2H^6 changé en C^2H^5I gaz .... −25,7

On a encore

$C^2H^6 + I^2$ gaz $= C^2H^5I$ gaz $+ HI$ gaz............. −25,3

valeur voisine de −28,7 observée avec C^2H^4.

La formation par l'éthylène

$C^2H^4 + HI = C^2H^5I$ gaz .... +20,6.

cette eau : iode libre, 0,0097; iode total, 0,0100. On voit qu'il n'y avait ni acide iodhydrique, ni acide iodique.

V. ÉTHER PROPYLIODHYDRIQUE NORMAL (*Iodure de propyle*) : $C^3H^7I = 170$; liquide.

Rectifié à 103° (sous la pression de $0^m,743$). Analysé.

	Trouvé.	Calculé.
C	21,23	21,17
H	4,15	4,11
I	74,44	74,71
	99,82	

3 *combustions*. Poids employés : $1^{gr},958$, $1^{gr},4669$, $1^{gr},8998$; on a obtenu, pour 1^{gr}, $3008^{cal},7$, $3016^{cal},5$, $3015^{cal},2$. Moyenne : 3014,5.

	Cal
Pour le *poids moléculaire* à volume constant	512,3
» à pression constante	514,3
Formation par les éléments. I solide	+10,2
Différence avec l'iodure d'éthyle	+ 5,1

Substitution de I solide à H gaz : C^3H^8 étant + 30,5, on a : — 20,3, nombre de l'ordre de grandeur des chiffres observés avec les homologues.

VI. IODURE D'ISOPROPYLE : $C^3H^7I = 170$; liquide.

Rectifié à point fixe, puis analysé.

	Trouvé.	Calculé.
C	21,31	21,17
H	4,19	4,11
I	74,79	74,72
	100,29	

3 *combustions* sur $1^{gr},8809$, $1^{gr},9954$, $1^{gr},8472$; soit, pour 1^{gr}, $2986^{cal},7$, $2986^{cal},8$, $2980^{cal},9$. Moyenne : 2984,8.

	Cal
Pour le *poids moléculaire* à volume constant	507,4
» à pression constante	509,1
Formation par les éléments. I solide	+15,0

Il y a un excès de + 4,8 sur son isomère. Cet excès est

du même ordre de grandeur que pour l'alcool et l'aldéhyde isopropylique, comparés aux isomères de la série normale.

La substitution de I solide à H dans C^3H^8 devient dès lors, pour cet éther isopropylique, —15,5.

Voici maintenant des corps appartenant à d'autres fonctions, ou constitutions :

VII. Iodure d'allyle : $C^3H^5I = 168$; liquide.

Rectifié, puis analysé.

	Trouvé.	Calculé.
C.	21,65	21,43
H.	2,98	2,98
I.	75,24	75,49
	99,89	

3 *combustions* sur 2gr,5633, 1gr,8346, 3gr,2729; soit, pour 1gr, 2833cal,7, 2839cal,3, 2842cal,3. Moyenne : 2838,4.

	Cal
Pour le *poids moléculaire* à volume constant....	476,85
» à pression constante..	478,33
Formation par les éléments. I solide...........	—22,9

En admettant pour la chaleur de formation de

	Cal
C^6H^6, gaz..........	— 9,4

on a

Substitution : I à H..........	—13,5

La différence de la chaleur de formation de l'iodure d'allyle avec l'iodure de propyle normal est — 33,1; c'est la même différence qu'entre les alcools correspondants : — 33,1.

VIII. Benzine iodée : $C^6H^5I = 204$; liquide.

Rectifiée, puis analysée.

	Trouvé.	Calculé.
C.	35,03	35,29
H.	2,56	2,45
I.	62,00	62,26
	99,59	

3 *combustions* sur $1^{gr},5491$, $1^{gr},6263$, $1^{gr},8043$, soit, pour 1^{gr}, $3772^{cal},9$, $3776^{cal},9$, $3773^{cal},4$. Moyenne : 3774,1.

	Cal
Pour le *poids moléculaire* à volume constant.....	770,0
» à pression constante...	770,7
Formation par les éléments. I gaz..............	−25,5
I solide...........	−32,3
La chaleur de formation de C^6H^6 liquide répond à.	− 4,1
Donc la substitution I à H......................	−28,2

IX. Acide iodobenzoique (ortho) : $C^7H^5IO^2 = 248$; cristallisé.

Analysé :

	Trouvé.	Calculé.
C....................	34,0	33,87
H....................	2,08	2,05
I....................	50,9	51,20

3 *combustions* sur $1^{gr},6354$; 2,1603 ; 1,7699, soit, pour 1^{gr}, $3112^{cal},3$; $3100^{cal},3$; $3095^{cal},0$. Moyenne : 3102,5.

	Cal
Pour le *poids moléculaire* à volume constant....	769,1
» à pression constante..	769,6
Formation par les éléments. I solide..........	+ 63,1
$C^7H^6O^2$ cristallisé répondant à.	+ 94,2
La substitution I à H........................	− 31,1

X. Acide iodosalicylique (oxybenzoique ortho) : $C^7H^5IO^3 = 264$; cristallisé.

Purifié par reprécipitation. Analysé :

	Trouvé.	Calculé.
C....................	31,60	31,81
H....................	1,97	1,89
I....................	48,03	48,11

3 *combustions*, sur $1^{gr},3850$; $1^{gr},7276$; $1^{gr},6747$, soit, pour 1^{gr}, $2684^{cal},0$; $2673^{cal},2$; $2671^{cal},8$. Moyenne : 2675,7.

	Cal
Pour le *poids moléculaire* à volume constant....	+706,5
» à pression constante..	+706,4

	Cal
Formation par les éléments. I solide...........	+126,3
$C^7H^6O^3$ étant (nouvelle détermination)..........	+138,8
La substitution I à H..........................	+ 12,5

Cette dernière valeur semble un peu faible.

XI. Acide diiodosalicylique : $C^7H^4I^2O^3 = 390$; cristallisé.

Purifié par reprécipitation. Analysé :

	Trouvé.	Calculé.
C....................	21,31	21,54
H....................	1,17	1,02
I....................	64,87	65,13

3 *combustions* sur $1^{gr},7813$; $1^{gr},8052$; $1^{gr},8195$, soit, pour 1^{gr}, $1796^{cal},4$; $1799^{cal},1$; $1790^{cal},2$. Moyenne : 1795,2.

	Cal
Pour le *poids moléculaire* à volume constant....	700,2
» à pression constante..	699,9
Formation par les éléments. I solide...........	+ 98,3
Substitution I à H dans l'acide précédent........	— 28,0

La première substitution a donné une valeur beaucoup plus faible : soit en raison de quelque impureté, soit qu'il y ait d'abord un changement d'état ou de constitution; tandis que la seconde substitution (— 28,0) concorde avec la benzine iodée (— 28,2) et avec l'acide benzoïque iodé (— 31,1).

Quoi qu'il en soit, tous ces nombres négatifs expliquent pourquoi l'iode ne se substitue pas directement à l'hydrogène dans les composés organiques, à la façon du chlore. On n'obtient les composés iodosubstitués qu'en faisant intervenir une énergie supplémentaire, empruntée soit à une double décomposition, soit à une oxydation simultanée, effectuée par exemple avec l'acide iodique; soit à une polymérisation d'une portion des corps mis en réaction.

Voici maintenant des composés très riches en iode :

XII. IODURE D'ÉTHYLÈNE : $C^2H^4I^2 = 282$; cristallisé.

Ce corps n'est pas l'homologue véritable du prétendu iodure de méthylène, lequel correspond en réalité à un iodure d'éthylidène.

Analysé :

	Trouvé.	Calculé.
C	8,45	8,54
H	1,45	1,42
I	90,3	90,4
	100,2	

3 *combustions* sur des poids de $3^{gr},7909$; $4^{gr},6090$; $5^{gr},113$, soit, pour 1^{gr}, $1143^{cal},7$, $1151^{cal},2$, $1156^{cal},2$. Moyenne : 1189,7.

L'acide azotique formé a varié de $0^{gr},010$ à $0^{gr},011$.

La combustion a fourni :

	Cal
Pour le *poids moléculaire* à volume constant ...	324,3
» à pression constante..	324,9
Formation par les éléments. I^2 solide..........	+ 1,7
C^2H^4 gazeux + I^2 solide = $C^2H^4I^2$ solide.........	+ 16,3
» + I^2 gaz...........................	+ 29,9

Comparons cette valeur avec les suivantes, établies pour des états correspondants de l'élément halogène et de son composé, afin de rendre les résultats aussi comparables que possible, en compensant le changement d'état de part et d'autre :

	Cal
$C^2H^4 + Cl^2$ gazeux = $C^2H^4Cl^2$ gazeux.............	+51,0
$C^2H^4 + Br^2$ gaz = $C^2H^4Br^2$ gaz................	+27,2
{ $C^2H^4 + I^2$ solide = $C^2H^4I^2$ solide...............	+16,5
{ Tout gazeux, valeur voisine.	

Ainsi la chaleur de formation va en diminuant du composé chloré au composé bromé, puis au composé iodé; suivant une progression très générale, d'ailleurs, dans

l'étude des composés des éléments halogènes avec l'hydrogène et les métaux. Mais les différences respectives $\frac{19,7}{2}$ et $\frac{13,0}{2}$, observées ici entre les valeurs respectives trouvées pour un atome d'halogène, sont moindres que celles que l'on a reconnues entre les combinaisons de ces mêmes éléments avec l'hydrogène et avec certains métaux. De là résulte cette conséquence capitale de la possibilité de doubles décompositions avec substitutions inverses. C'est une conséquence générale des lois thermochimiques, conséquence propre aux composés iodés et dont j'ai développé à diverses reprises les applications en Chimie organique et en Chimie minérale depuis 1864.

XIII. Éthylène periodé (Diiodoforme) = 532; cristallisé.

Analysé :

	Trouvé.	Calculé.
C....................	4,59	4,52
H....................	0,07	0,00
I....................	94,8	65,48
	99,46	

3 *combustions ;* poids $6^{gr},4420$; $8^{gr},2728$; $7^{gr},0613$; soit, pour 1^{gr}, $492^{cal},1$; $493^{cal},0$; $490^{cal},2$. Moyenne : 491,8.

L'acide azotique a varié seulement entre $0^{gr},009$ et $0^{gr},010$.

	Cal
Pour le *poids moléculaire* à pression constante et volume constant..........................	261,6
Formation par les éléments. I^4 solide..........	— 73,0
» I^4 gaz............	— 49,8
Or on a pour la chaleur de formation de C^2H^4...	— 14,6

La différence, c'est-à-dire $-58,4=-14,6\times 4$, répond à la substitution de I^4 solide à H^4 gazeux. Elle est du même ordre de grandeur que les chiffres trouvés pour le formène et pour l'éthane.

XIV. PYRROL IODÉ (IODOL) : $C^4HI^4Az = 571$; solide.

J'ai examiné un composé désigné sous ce nom par la maison Schuchardt : son analyse répondait à la formule.

C'est un corps explosif par simple échauffement.

3 *combustions* sur des poids compris entre $3^{gr},4229$, $2^{gr},7504$, $3^{gr},678^{r}$. Elles ont fourni, pour 1^{g}, $886^{cal},2$; $877^{cal},9$; $880^{cal},2$. Soit en moyenne : 881,4.

		Cal
Pour le *poids moléculaire* à volume constant....		503,3
»	à pression constante..	503,1
Formation par les éléments....................		— 91,4

Le pyrrol C^4H^5Az répondant à -18^{Cal}, on voit que dans le cas actuel la substitution I^4 à H^4 répond à

$$-73,4 = -18 \times 4,$$

valeur voisine de celle qui exprime en général cet ordre de substitutions.

REMARQUES RELATIVES A LA DÉCOMPOSITION DES ÉTHERS NITRIQUES ET DE LA NITROGLYCÉRINE PAR LES ALCALIS, ET A LA STABILITÉ RELATIVE DES MATIÈRES EXPLOSIVES ;

PAR M. BERTHELOT.

Les éthers, en général, sont décomposés par les alcalis hydratés avec régénération de l'acide et de l'alcool qui les ont engendrés. Cependant les éthers nitriques offrent à cet égard certaines exceptions. Ainsi, j'ai observé que les éthers nitriques traités par des solutions alcalines concentrées peuvent régénérer les éthers diméthylique et diéthy-

lique, au lieu des alcools correspondants (¹) qui en diffèrent par l'addition des éléments de l'eau.

En opérant avec de l'éther éthylnitrique pur, rectifié à point fixe, et de la potasse solide, renfermés ensemble à 100° dans un tube clos à la lampe, ou bouché à l'émeri (²), j'ai observé qu'il se forme en abondance une matière brune et humique, semblable aux produits de l'aldéhyde traité par la potasse. Cette formation ne saurait avoir lieu, d'ailleurs, par le fait d'une simple régénération d'alcool, composé que la potasse solide n'attaque pas à 100°.

En définitive, la réaction génératrice d'aldéhyde aurait été ainsi accomplie, non dans la préparation de l'éther nitrique, mais dans sa décomposition : un atome d'oxygène de l'acide nitrique, ou plutôt du nitrate de potasse, qui devait prendre naissance, s'étant porté sur l'alcool, en fournissant du nitrite de potasse et de l'aldéhyde. Ce qui détermine la réaction, c'est, comme il arrive en général, l'excès thermique de dernier système sur le premier. Voici, en effet, la résultante des deux équations qui représentent la transformation du système nitrate et alcool, dans le système nitrite et aldéhyde, le calcul étant établi pour l'état dissous :

$$AzO^3K = AzO^2K + O : -21,8$$
$$C^2H^6O + O = C^2H^4O + H^2O : +47,6$$
$$\text{Somme} : +25,8$$

(¹) *Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, t. LVIII, p. 447.

(²) L'expérience demande quelques précautions, à cause des propriétés explosives de l'éther nitrique, lorsque sa vapeur est mise en contact avec une flamme. Si l'on dispose de tubes bouchés à l'émeri très exactement et dont le bouchon puisse être fixé solidement par un fil de cuivre, au col renflé en forme de bague, il suffit d'y placer les matériaux de la réaction et de chauffer le tube dans une étuve à 100°.

Mais il est plus sûr d'opérer dans des tubes scellés à la lampe. Entre les divers artifices qui peuvent être mis en œuvre à cet égard, j'ai employé le suivant : On prépare une ampoule, capable de contenir plusieurs grammes de liquide, et dont la tubulure étranglée se termine

Ainsi la réaction totale dégage plus de chaleur qu'une simple régénération d'alcool, soit $+25^{Cal}.8$ en plus, le calcul étant fait pour des liqueurs étendues; et, par conséquent, un chiffre notablement plus fort, en raison de l'état solide de la potasse et de la polymérisation de l'aldéhyde. Ce sont là des circonstances très caractéristiques.

Des phénomènes analogues et plus caractéristiques encore, parce qu'ils se passent dans des liqueurs plus étendues, ont été observés avec les éthers nitriques des alcools polyatomiques, notamment avec la nitroglycérine. En effet, elle régénère sous l'influence de la potasse, en même temps que du nitrate de potasse, une dose plus ou moins considérable de nitrite de potasse. Or, si la régénération de l'acide nitrique correspond à celle de la glycérine, celle de l'acide nitreux implique la formation simultanée d'un produit différent et plus oxydé, tel qu'un aldéhyde ou ses dérivés.

Cependant il y a deux manières de concevoir la réaction, suivant que l'on suppose la formation de l'aldéhyde, ou de ses dérivés, accomplie dans la préparation initiale de la nitroglycérine, ou seulement lors de sa destruction par les alcalis, comme je viens de l'expliquer pour l'éther éthylnitrique. Il est possible d'ailleurs que ces deux interprétations soient vraies simultanément pour un même échantillon.

---

par un petit entonnoir. A travers l'étranglement on verse par un tube effilé plus fin l'éther nitrique; on retire le tube effilé, et l'on enlève soigneusement, à l'aide d'un tortillon de papier, les traces de liquide restées adhérentes à l'étranglement. Cela fait, on dépose une goutte de potasse sirupeuse au fond de l'entonnoir de façon à clore l'ampoule; on introduit celle-ci au fond d'un tube plus gros, puis on y dépose de la potasse en morceaux pulvérulents. On étrangle alors le gros tube; après refroidissement, on le remplit d'azote par déplacement; puis on le ferme à la lampe et on l'immerge dans un bain-marie.

On peut encore placer l'éther nitrique dans un petit tube bouché à l'émeri, que l'on dépose au fond du gros tube, puis on y met la potasse solide, etc.

Exposons la seconde sur la nitroglycérine. Envisageons d'abord la réaction normale :

$$C^3H^5(AzO^2)^3O^3 + 3KHO = C^3H^8O^3 + 3AzO^3K.$$

Au lieu de cette réaction, la formation de l'aldéhyde glycérique répondrait, par exemple, à cette autre équation :

$$C^3H^5(AzO^2)^3O^3 + 3KHO$$
$$= C^3H^6O^3 + H^2O + 2AzO^3K + AzO^2K.$$

Mais la formation de quelque dose d'aldéhyde glycérique (¹) peut aussi avoir eu lieu dans la réaction initiale suivante :

$$C^3H^8O^3 + AzO^3H = C^3H^6O^3 + AzO^2H + H^2O ;$$

l'acide nitreux ainsi engendré entrant à mesure en combinaison avec la glycérine pour former un éther, par exemple un éther mixte, tel qu'un éther nitrosonitrique

$$C^3H^5(AzO^2)^2(AzO)O^3.$$

La composition centésimale d'un tel corps ne se distinguerait guère de celle de la nitroglycérine. Ce serait alors cet éther qui fournirait l'acide nitreux trouvé, en même temps que l'acide nitrique, dans l'action décomposante de la potasse.

Les très intéressantes observations de M. Léo Vignon sur les nitrocelluloses jettent sur ces réactions une lumière nouvelle.

En résumé la réduction de l'acide nitrique peut s'opérer soit sur l'acide libre, au moment de la formation des éthers, soit sur l'éther nitrique, au moment de sa décomposition par la potasse.

(¹) Rappelons que cet aldéhyde est susceptible de se changer simultanément en dérivé dinitrique, à cause de son caractère alcoolique propre; ce qui rapproche encore la composition de l'ensemble des produits de celle de la nitroglycérine pure.

Si je crois devoir rappeler les faits qui précèdent, c'est que cet ordre de phénomènes offre un intérêt spécial pour l'étude de la stabilité et de la conservation des matières explosives constituées par la nitroglycérine, la nitromannite et les autres dérivés nitriques.

Dans le cas où certains échantillons de ces dérivés nitriques, de la nitroglycérine, par exemple, renfermeraient, d'après les conditions de leur préparation, des doses plus ou moins fortes de dérivés nitreux et aldéhydiques, il est clair que de semblables échantillons auront une stabilité moindre que les échantillons exempts d'un tel mélange. Un tel accident est surtout à craindre si l'on emploie dans les préparations un acide renfermant des vapeurs nitreuses.

Observons qu'une semblable impureté ne serait guère accusée par les méthodes d'analyse des composés nitriques le plus souvent usitées aujourd'hui, lesquelles consistent à déterminer la dose de bioxyde d'azote régénérée dans leur réduction par les sels ferreux : cette dose, en effet, sera sensiblement la même pour le composé nitrique, pur ou mélangé avec un dérivé nitrosé.

Ce sont là des circonstances fort importantes et sur lesquelles il m'a paru utile d'appeler l'attention.

RECHERCHES SUR LA RÉDUCTION DES COMPOSÉS NITROSÉS DU RUTHÉNIUM ET DE L'OSMIUM;

PAR M. LÉOPOLD BRIZARD.

INTRODUCTION.

Les six métaux de la mine du platine présentent deux à deux des analogies qui ont conduit à les diviser en trois groupes de deux métaux chacun :

Platine,	Rhodium,	Ruthénium,
Palladium,	Iridium,	Osmium.

Le ruthénium et l'osmium, en particulier, se distinguent des métaux des deux autres groupes par la propriété de posséder des composés nitrosés, c'est-à-dire contenant un groupe AzO.

Cette propriété a été mise en évidence par M. Joly.

Claus, dans ses remarquables travaux sur le ruthénium, avait isolé un composé cristallisé en octaèdres comme les tétrachlorures des autres métaux du platine, et auquel il attribuait la formule $RuCl^4$. M. Joly montra (¹) que la composition de ce corps est toute différente, qu'il contient de l'azote et de l'oxygène et que sa formule est $Ru.AzO.Cl^3$; l'étude des propriétés de ce sel le conduisit à y regarder l'azote et l'oxygène comme formant un groupe AzO uni directement au ruthénium; il remarqua de plus que, par certaines actions très énergiques, comme celles de l'eau ou des solutions de potasse, de soude ou d'ammoniaque, à l'ébullition, on ne parvient pas à séparer ce groupe AzO du ruthénium; aussi donna-t-il un nom particulier, celui de *ruthénium nitrosé,* à ce groupe (Ru — AzO) d'une stabilité aussi inattendue.

D'autre part, Fritzsche et Struve (²) avaient préparé et décrit les sels d'un composé de l'osmium contenant de l'azote et de l'oxygène, l'acide osmiamique, auquel ils attribuaient la formule $Os^2Az^2O^5H^2$. Certaines considérations sur les circonstances de production des osmiamates et l'étude des produits de leur décomposition par la chaleur, conduisirent M. Joly (³) à modifier la formule proposée par Fritzsche et Struve et à la remplacer par la suivante : $OsAzO^3H$ ou $Os.AzO.O.OH$, qui permet de considérer l'acide osmiamique comme le premier anhydride d'un corps $Os.AzO.(OH)^3$ correspondant à l'hydrate de ruthénium nitrosé $RuAzO.(OH)^3$; l'acide osmia-

(¹) Joly, *Comptes rendus,* t. CVII, p. 994.
(²) Fritzsche et Struve, *Bull. Acad. Saint-Pétersb.,* t. VI, p. 81.
(³) Joly, *Comptes rendus,* t. CXII, p. 1442.

mique et ses sels seraient ainsi des composés nitrosés de l'osmium.

Les osmiamates possèdent d'ailleurs, comme les composés nitrosés du ruthénium, la propriété d'être beaucoup plus stables que les autres composés du même métal.

L'étude de l'action des réducteurs sur ces composés métalliques si stables renfermant le groupe AzO présente un certain intérêt; il y a lieu de chercher, d'une part, dans quelles conditions la réduction est possible et quelles sont les circonstances qui l'accompagnent, et de voir, d'autre part, si cette réduction ne permettrait pas d'obtenir de nouveaux composés azotés définis du ruthénium et de l'osmium.

Je me suis proposé, dans le présent travail (¹), d'étudier à ce double point de vue les actions réductrices du chlorure stanneux et du chlorure ferreux en liqueur acide, et de l'aldéhyde formique en liqueur alcaline.

CHAPITRE I.

MÉTHODES ANALYTIQUES.

Les composés que j'ai préparés contiennent généralement un des métaux de la mine du platine (ruthénium ou osmium), un métal alcalin, un élément halogène (chlore ou brome), de l'azote, de l'hydrogène et, dans certains cas, de l'eau de cristallisation.

Les procédés de dosage de chacun de ces éléments étant à peu près identiques pour tous les composés obtenus, je vais, avant de commencer l'étude de ces composés, exposer les méthodes que j'ai employées pour leur analyse.

I. — *Dosage de l'eau de cristallisation.*

La plupart des corps que j'ai étudiés sont anhydres; les

(¹) Dans ce travail, j'ai pris comme poids atomiques du ruthénium et de l'osmium, les nombres 101,4 et 190,3 qui paraissent les plus probables d'après les recherches de M. Joly (*Comptes rendus*, t. CVIII, p. 946) et de M. Seubert (*Liebig's Annalen*, t. CCLXI, p. 257).

azotites complexes du ruthénium sont seuls hydratés. Lorsqu'on les chauffe à 100°-110° ils perdent toute leur eau de cristallisation et ne perdent aucun autre élément volatil. Le dosage de l'eau de cristallisation ne présente donc aucune difficulté.

Pour éviter toute absorption de vapeur d'eau par le sel desséché, soit pendant le refroidissement, soit pendant la pesée, la matière était enfermée à sa sortie de l'étuve dans un étui léger en verre bouché à l'émeri, et était pesée dans cet étui.

II. — *Dosage de l'élément halogène.*

Le dosage de l'élément halogène présentait certaines difficultés dues à la présence de l'azote. J'ai fait ce dosage par deux méthodes différentes.

I. La première méthode consiste à réduire la matière dans un courant d'hydrogène; la matière est contenue dans une nacelle de porcelaine placée dans un tube de verre de 50^{cm} de longueur environ; celui-ci communique par une de ses extrémités avec un appareil producteur d'hydrogène pur et par l'autre avec des tubes à absorption contenant une solution alcaline. On fait passer le courant d'hydrogène, puis on chauffe progressivement la partie du tube contenant la matière; à une certaine température la réduction se produit; une partie de l'élément halogène se dégage à l'état d'hydracide et de sel haloïde d'ammonium qui sont arrêtés par les tubes à absorption; l'autre partie reste dans la nacelle, combinée au métal alcalin. La réduction terminée, on réunit ensemble les eaux de lavage des tubes à absorption, du tube à réduction et de la nacelle et, après avoir légèrement acidulé à l'acide azotique, on précipite l'élément halogène par le nitrate d'argent.

Cette méthode qui donne de bons résultats avec les composés ne contenant que du chlore, devient d'une application plus difficile avec ceux qui contiennent à la fois du

chlore et de l'azote. Dans ce cas, en effet, la réduction donne, comme il vient d'être dit, des fumées de chlorure d'ammonium qu'il est très difficile d'arrêter complètement dans les tubes à absorption même en conduisant l'opération très lentement, et en remplissant les tubes de fragments de porcelaine fortement tassés, dans le but d'augmenter la surface de contact avec le liquide absorbant. Il en résulte des pertes de chlore inévitables.

D'autre part, le lavage des tubes à absorption est toujours assez pénible ; il peut occasionner lui-même des pertes et il a surtout l'inconvénient de rendre considérable le volume des eaux de lavage dans lesquelles doit se faire la précipitation du chlorure d'argent.

Les pertes de chlore dues à ces différentes causes sont toujours notables et peuvent atteindre 2 pour 100 de la matière analysée. J'ai cependant employé souvent cette méthode à cause de l'avantage qu'elle présente de permettre de faire dans une même opération les dosages de l'élément halogène, du métal alcalin et du métal du groupe du platine.

II. La seconde méthode n'est applicable qu'aux composés du ruthénium. Nous verrons dans l'étude de ces composés que si on les maintient quelque temps à l'ébullition avec un excès d'ammoniaque, il se forme des dérivés ammoniacaux sans perte d'halogène ; or, lorsqu'on traite une solution d'une de ces combinaisons ammoniacales par le nitrate d'argent, l'élément halogène est précipité *intégralement, et à l'état de sel haloïde d'argent pur,* tout le ruthénium restant dans la liqueur.

Cette propriété importante donne immédiatement un procédé de dosage de l'élément halogène dans un sel haloïde complexe du ruthénium. La solution de ce sel est maintenue à l'ébullition avec un excès d'ammoniaque jusqu'à transformation complète du sel primitif en dérivé ammoniacal (ce qu'on reconnaît facilement au changement de coloration de la liqueur) ; on chasse ensuite l'excès d'ammo-

niaque par évaporation, puis on acidule légèrement à l'acide azotique et l'on ajoute à la liqueur étendue et chaude un excès de nitrate d'argent.

Cette méthode donne toujours de très bons résultats.

La réaction appliquée dans ce procédé est d'autant plus importante que l'addition de nitrate d'argent à la solution du sel primitif ne permettrait pas, en général, de doser l'élément halogène; en effet, le précipité ainsi obtenu est le plus souvent une sorte de laque colorée très complexe qui n'est pas un sel haloïde d'argent pur, qui contient une partie du ruthénium et dont la composition varie d'ailleurs avec les conditions dans lesquelles on fait la précipitation (température, concentration des solutions, etc.).

III. — *Dosage de l'azote.*

Les composés que j'ai étudiés contiennent tous de l'azote, mais cet azote y entre, suivant les cas, soit dans un groupement hydrogéné (azote ammoniacal), soit dans un groupement oxygéné (azote nitreux).

I. *Dosage de l'azote ammoniacal.* — L'azote ammoniacal a toujours été dosé par une analyse volumétrique à l'aide de l'appareil Schlœsing; la solution du composé est soumise à l'ébullition avec un excès de soude; le gaz ammoniac se dégage et est absorbé par une solution titrée d'acide sulfurique; un nouveau titrage de la solution acide quand le dégagement de gaz ammoniac est terminé fait connaître le poids de l'acide sulfurique neutralisé et par suite le poids du gaz ammoniac dégagé.

II. *Dosage de l'azote nitreux.* — L'azote nitreux a été dosé dans tous les cas en volume à l'état d'azote, en décomposant la matière par la chaleur et réduisant les composés oxygénés de l'azote qui se dégagent par le cuivre au rouge.

Cette opération exige des précautions différentes suivant que le composé étudié est un azotite complexe de ruthé-

nium ou un sel haloïde complexe de ruthénium nitrosé.

1° Dans le cas d'un azotite, l'appareil se compose d'un tube en verre de Bohême de 60^{cm} environ de longueur, à parois épaisses, fermé à une extrémité et communiquant par l'autre extrémité avec une trompe à mercure de Schlœsing accompagnée de son voluménomètre. On introduit au fond du tube la matière mélangée à un grand excès de cuivre fin, et d'acide tungstique destiné à assurer la décomposition complète des azotites alcalins; ce mélange doit occuper une assez grande longueur dans le tube (20^{cm} à 25^{cm} environ), afin de permettre une décomposition lente et progressive de la matière; le reste du tube est rempli de cuivre moyen bien tassé.

On fait d'abord le vide dans l'appareil, puis, après s'être assuré qu'il ne se produit pas de rentrées d'air, on porte au rouge la partie du tube contenant le cuivre moyen; on chauffe ensuite lentement et progressivement la partie où se trouve la matière; celle-ci se décompose en dégageant des produits nitreux qui sont réduits par le cuivre à l'état d'azote. On extrait alors lentement ce gaz à l'aide de la trompe qui le fait passer dans le voluménomètre. La décomposition est terminée lorsque le vide se maintient dans le tube; il ne reste plus alors qu'à mesurer le volume de l'azote.

2° Dans le cas d'un sel haloïde complexe de ruthénium nitrosé, la décomposition complète est beaucoup plus facile; elle n'exige ni une température aussi élevée que dans le cas précédent, ni la présence de l'acide tungstique; mais la présence de l'hydrogène dans tous les composés que j'ai étudiés complique la question; une partie de cet hydrogène peut en effet se dégager à l'état de gaz avec l'azote; pour éviter ce dégagement d'hydrogène il suffit de placer à la suite de la colonne de cuivre une colonne d'oxyde de cuivre. Quant à la matière, on peut la placer dans une nacelle au fond du tube; la décomposition étant complète

à une température inférieure au rouge sombre, on n'a pas à craindre en effet de déformation du tube; on ne risque pas davantage qu'une partie des composés oxygénés de l'azote échappe à la réduction par suite d'un passage trop rapide sur le cuivre, car grâce à la présence de l'hydrogène ces composés oxygénés de l'azote ne se forment qu'en très faible quantité; enfin l'emploi de la nacelle présente l'avantage de permettre de doser dans une même opération l'azote, le ruthénium et le métal alcalin.

Dans tous les cas ce dosage de l'azote en volume m'a donné de très bons résultats.

IV. — *Dosage des métaux.*

J'ai dosé les métaux de la mine du platine à l'état de métal et les métaux alcalins à l'état de chlorure ou de bromure.

Je n'ai employé pour ces dosages qu'une seule méthode : celle qui consiste à réduire la matière dans un courant d'hydrogène et qui permet de déterminer dans une même opération l'élément halogène, le métal alcalin et le métal précieux. L'opération a été décrite partiellement pour le premier procédé de dosage de l'élément halogène; lorsque la réduction est terminée, on laisse refroidir la nacelle dans un courant de gaz carbonique et non dans le courant d'hydrogène; une quantité appréciable de ce dernier gaz pourrait en effet être absorbée par le métal précieux. Ce dernier reste alors dans la nacelle, ainsi que le métal alcalin qui s'y trouve à l'état de chlorure, bromure ou carbonate suivant les cas; un lavage à l'eau permet de séparer ces deux métaux.

Métal alcalin. — Il se trouve dans l'eau de lavage de la nacelle; s'il est à l'état de chlorure ou de bromure on le pèse sous cet état même; s'il est à l'état de carbonate, on le transforme d'abord en chlorure avant de le peser.

Ruthénium. — Le ruthénium, après lavage à l'eau, est

recueilli sur un filtre et séché à l'étuve; après avoir séparé le plus complètement possible le ruthénium du filtre, ce dernier est brûlé et ses cendres ajoutées au métal; la pesée immédiate de ce métal entraînerait cependant une erreur due à une légère oxydation pendant le séjour du métal dans l'étuve et pendant la combustion du filtre; il est nécessaire de réduire de nouveau le métal dans un courant d'hydrogène et de le laisser refroidir dans le gaz carbonique avant de procéder à la pesée.

Osmium. — Je n'ai dosé directement l'osmium que dans les cas où il restait seul dans la nacelle après la réduction, c'est-à-dire lorsque la matière soumise à l'analyse était un sel double d'osmium et d'ammonium.

Lorsque l'osmium reste dans la nacelle mélangé avec un chlorure ou un bromure alcalin il est impossible d'employer le procédé qui vient d'être décrit pour le ruthénium; l'osmium, très oxydable en présence de l'eau, se transformerait en effet partiellement pendant le lavage en peroxyde OsO^4 volatil. Seubert [1], dans ses expériences relatives à la détermination du poids atomique de l'osmium, a tourné la difficulté en chauffant la nacelle, après la réduction, à une température très élevée, de manière à séparer le chlorure alcalin par volatilisation; mais ce procédé ne peut être employé avec l'appareil à réduction ordinaire; la température élevée à laquelle il faut porter l'appareil exige en effet l'emploi d'une nacelle et d'un tube à réduction en platine. Je me suis contenté, dans ce cas, de l'appareil ordinaire et j'ai dosé l'osmium par différence entre le poids de la matière qui reste dans la nacelle après réduction, et le poids du sel alcalin; ce procédé, qui serait évidemment inacceptable pour une détermination de poids atomique, m'a donné des résultats suffisamment précis pour les déterminations que j'avais en vue.

---

(1) SEUBERT, *loc. cit.*

V. — *Dosage de l'hydrogène.*

L'hydrogène a été dosé par le procédé employé en Chimie organique, c'est-à-dire à l'état d'eau, par calcination de la matière avec de l'oxyde de cuivre.

La calcination de la matière seule dégagerait déjà à peu près tout l'hydrogène à l'état d'eau, mais, pour plus de certitude, j'ai calciné la matière avec de l'oxyde de cuivre fin et fait passer les produits gazeux provenant de la décomposition sur de l'oxyde de cuivre chauffé au rouge sombre.

L'appareil, disposé comme pour un dosage d'hydrogène dans une matière organique, possède les organes nécessaires pour assurer une grande précision dans les mesures. Le tube à analyse est placé entre deux séries de tubes absorbants à ponce sulfurique; j'ai observé, en effet, qu'il est difficile d'éviter, pendant la décomposition de la matière, le retour en arrière d'une petite portion de la vapeur d'eau produite, même en ayant soin de faire occuper à la matière une grande longueur dans le tube à analyse afin de permettre une décomposition lente.

Le premier tube de la première série et le dernier tube de la seconde doivent garder pendant l'expérience un poids sensiblement constant; une variation de poids du premier prouverait, en effet, une dessiccation imparfaite du gaz qui traverse l'appareil et une variation de poids du dernier indiquerait une absorption incomplète de l'eau produite dans la réaction.

D'autre part, au lieu d'entraîner la vapeur d'eau produite par un courant d'oxygène, comme on le fait d'ordinaire pour les dosages d'hydrogène, j'ai employé un courant de gaz carbonique; l'oxygène présenterait, en effet, l'inconvénient de pouvoir transformer une partie du ruthénium en peroxyde RuO^4 volatil qui irait se condenser

dans les tubes absorbants ([1]). Le gaz carbonique, préparé à l'aide de l'acide chlorhydrique, traverse, à la sortie de l'appareil producteur, une solution de carbonate de sodium destinée à arrêter la majeure partie du gaz chlorhydrique entraîné, et les dernières traces de ce gaz sont arrêtées par une éprouvette remplie de bicarbonate en poudre; le gaz carbonique est ensuite complètement desséché à l'aide de longs tubes remplis de ponce sulfurique, et il arrive ainsi purifié dans le premier tube témoin.

Avant de commencer l'analyse, il est nécessaire de dessécher soigneusement le tube à analyse en le chauffant vers 150° dans le courant de gaz carbonique sec; lorsque les tubes absorbants n'éprouvent plus, de ce chef, d'augmentation de poids sensible, on procède à l'analyse; on chauffe d'abord au rouge sombre les deux colonnes d'oxyde de cuivre qui se trouvent de part et d'autre de la matière et l'on chauffe ensuite lentement cette dernière de proche en proche.

Toutes les précautions qui viennent d'être indiquées sont indispensables sous peine d'obtenir des résultats tout à fait illusoires; *les matières que j'ai étudiées contiennent, en effet,* $\frac{1}{200}$ *environ de leur poids d'hydrogène et, dans des conditions aussi peu favorables, les erreurs d'expérience pourraient atteindre facilement l'ordre de grandeur de la quantité à mesurer.*

CHAPITRE II.

COMPOSÉS DU RUTHÉNIUM.

Mes recherches se divisent en deux parties : l'une relative aux composés du ruthénium et l'autre aux composés de l'osmium; c'est dans cet ordre que j'en exposerai les

([1]) Il est à remarquer que l'oxyde de cuivre ne donne pas trace de ce peroxyde volatil RuO^4.

résultats. Pour chacune de ces parties, je décrirai successivement : 1° les circonstances qui accompagnent la réduction, en liqueur alcaline d'abord, en liqueur acide ensuite ; 2° la composition et les propriétés des produits de réduction obtenus.

I. — *Réduction en liqueur alcaline.*

J'ai étudié la réduction en liqueur alcaline de l'hydrate $RuAzO(OH)^3$ par l'aldéhyde formique ; cet hydrate a, en effet, la propriété de se dissoudre très facilement dans les solutions alcalines. Je vais indiquer d'abord comment on obtient cette dissolution.

On prend une solution de chlorure double nitrosé $RuAzOCl^3, 2KCl$ contenant un poids connu de ce sel ; on la porte à l'ébullition et l'on y ajoute une solution titrée de potasse en quantité juste nécessaire pour transformer le chlore combiné au ruthénium en chlorure de potassium ; la réaction est immédiate et très nette ; il se forme un précipité gélatineux, brun clair, d'hydrate $RuAzO(OH)^3$ et la liqueur qui avait une belle coloration rouge violacé devient incolore et neutre si l'on a employé exactement la quantité de potasse convenable ; un très petit excès de potasse suffirait pour dissoudre l'hydrate en donnant une liqueur brune. L'état gélatineux du précipité exige des lavages assez nombreux à l'eau bouillante pour le débarrasser complètement du chlorure de potassium entraîné. L'hydrate $RuAzO(OH)^3$ pur se dissout ensuite immédiatement dans une solution de potasse.

Cette solution n'est pas sensiblement attaquée à froid par l'aldéhyde formique ; mais à la température de l'ébullition la réduction est rapide ; l'aldéhyde formique s'oxyde en donnant de l'acide formique qui se combine à la potasse, et l'hydrate $RuAzO(OH)^3$ est réduit ; mais on n'obtient jamais un produit de réduction unique quelle que soit la

proportion d'aldéhyde formique employée; on obtient toujours un mélange complexe d'hydrates correspondant à des degrés de réduction différents, les proportions de chacun de ces composés dans le mélange variant d'ailleurs avec les conditions de l'expérience: température, concrne tration, proportions de potasse, d'aldéhyde formique, etc.

Pendant la réduction, on observe toujours un dégagement de gaz ammoniac, ce qui montre déjà que la réduction porte, au moins partiellement, sur le groupe AzO. La liqueur brune ne change pas sensiblement d'aspect; elle prend seulement une coloration un peu plus foncée; c'est alors une solution alcaline des différents hydrates provenant de la réduction, et elle contient, en outre, du chlorure et du formiate de potassium. Pour séparer de ces deux derniers le mélange d'hydrates, il suffit de neutraliser la liqueur par l'acide chlorhydrique; le mélange d'hydrates se dépose sous forme d'un précipité gélatineux brun foncé, et la liqueur ne contenant plus que le chlorure et le formiate alcalins devient incolore; quelques lavages à l'eau bouillante débarrassent le précipité des sels solubles qu'il a entraînés.

Ce mélange d'hydrates ne saurait être étudié directement; je l'ai transformé en un mélange de chlorures cristallisés, c'est-à-dire en un mélange de corps bien définis et susceptibles d'être séparés les uns des autres.

Le mélange d'hydrates se dissout facilement et complètement dans l'acide chlorhydrique en donnant une liqueur rouge brun; cette solution, seule, est incristallisable; mais, additionnée de chlorure de potassium, elle laisse déposer par évaporation à l'étuve un mélange de deux chlorures doubles cristallisés : des petits cristaux bruns de sesquichlorure double $Ru^2Cl^6, 4KCl$ et d'autres petits cristaux ayant une grande analogie avec les précédents comme forme et comme couleur, mais un peu plus rouges et très brillants et n'ayant pas été décrits jusqu'ici. L'iné-

gale solubilité de ces deux sortes de cristaux permet de les séparer facilement; la dissolution du sesquichlorure double, quoique très lente dans l'eau froide, est cependant plus rapide que celle des cristaux rouges.

Les cristaux rouges ainsi séparés, examinés au microscope, présentent l'aspect de petites tables carrées, d'un beau rouge vif, très brillantes, et agissant énergiquement sur la lumière polarisée. Il résulte d'analyses qui seront citées plus loin que la composition de cette matière doit être représentée par la formule $Ru^2AzOH^4Cl^8K^3$, et l'étude des propriétés de ce corps m'a conduit à le considérer comme un chlorure complexe de potassium et d'hydrure de ruthénium nitrosé.

A ce chlorure correspond l'hydrate $Ru^2AzOH^4(OH)^5$, dont la formation par réduction de l'hydrate $RuAzO(OH)^3$ par l'aldéhyde formique peut être représentée par la formule suivante :

$$2RuAzO(OH)^3 + 5HCHO + 5KOH$$
$$= Ru^2AzOH^4(OH)^5 + AzH^3 + 5HCO^2K + 2H^2O.$$

La moitié de l'azote de l'hydrate primitif a été transformé en ammoniaque par la réduction.

J'ai observé que le chlorure complexe $Ru^2AzOH^4Cl^8K^3$ se forme toujours en proportion assez faible, et d'autant moindre que les proportions de potasse et d'aldéhyde formique sont plus considérables, et que la digestion à chaud a été maintenue plus longtemps; ceci s'explique facilement, car ces dernières conditions sont précisément celles qui sont le plus favorables à une réduction avancée, c'est-à-dire à une destruction totale du groupe AzO.

En employant un assez grand excès d'aldéhyde formique et en maintenant quelque temps à l'ébullition la liqueur alcaline, on n'obtient même plus trace de cristaux du chlorure complexe; l'hydrate obtenu dans ces conditions, dissous dans l'acide chlorhydrique, donne une

liqueur brune qui, par évaporation, même avec un excès de chlorure de potassium, ne laisse déposer aucun corps cristallisé; cette dernière circonstance rend très difficile l'étude du ou des produits formés; ce sont vraisemblablement des produits de réduction avancée.

Enfin en opérant la réduction en solution très étendue et en présence d'un assez grand excès de potasse, le produit obtenu est une poudre grise très ténue, insoluble dans les solutions alcalines, qui se précipite par conséquent, insoluble également dans les acides concentrés et même bouillants; ces propriétés, ainsi que son aspect, tendraient à faire considérer cette poudre comme du ruthénium métallique; elle en diffère cependant, car par calcination à l'air elle donne lieu à une décomposition explosive avec incandescence de la matière et dégagement de vapeur d'eau. Ces derniers caractères, ainsi que les conditions dans lesquelles cette matière prend naissance, conduiraient plutôt à penser que, peut-être, cette poudre serait un hydrure de ruthénium.

J'ai l'intention de poursuivre ultérieurement l'étude de cette matière, en même temps que celle des noirs de platine et de palladium, qui se forment dans des circonstances analogues et qui présentent avec elle une grande ressemblance; j'ai limité ces premières recherches à l'étude des composés nettement définis et cristallisés.

II. — *Réduction en liqueur acide.*

J'ai étudié la réduction en liqueur chlorhydrique du chlorure double nitrosé $RuAzOCl^3, 2KCl$ par le chlorure stanneux et par le chlorure ferreux.

1° *Réduction par le chlorure stanneux.* — La solution du chlorure double $RuAzOCl^3, 2KCl$ n'est pas attaquée à froid par la solution chlorhydrique de chlorure stanneux, mais à l'ébullition la réduction est immédiate; la solution, qui était primitivement rouge violacé, devient

rouge brun ; de même qu'en liqueur alcaline, cette solution contient toujours plusieurs produits de réduction, quelle que soit la proportion de chlorure stanneux employée.

Lorsqu'on n'emploie pas un grand excès de chlorure stanneux, la liqueur brune évaporée à l'étuve devient sirupeuse et donne, par refroidissement, un dépôt abondant de petits cristaux rouges présentant une grande ressemblance avec ceux qui ont été obtenus par la réduction en liqueur alcaline ; ils en diffèrent en ce qu'ils sont très solubles dans l'eau acidulée à l'acide chlorhydrique ; avec l'eau pure ils donnent un précipité blanc d'oxychlorure d'étain ; c'est un chlorure complexe d'étain et d'hydrure de ruthénium nitrosé, dont la composition est identique avec celle du corps obtenu dans la réduction précédente, sauf que l'étain y remplace le potassium. Si l'on décante la liqueur qui a déposé ces cristaux et qui contient surtout du chlorure d'étain, et si l'on dissout les cristaux dans l'acide chlorhydrique étendu, on obtient une solution qui, évaporée à l'étuve avec un excès de chlorure de potassium, dépose des cristaux de chlorure complexe $Ru^2H^4AzOCl^8K^3$.

Cette réduction par le chlorure stanneux transforme donc (si l'on fait abstraction du chlorure de potassium) le corps $RuAzOCl^3$ en $Ru^2AzOH^4Cl^5$, c'est-à-dire qu'il y a fixation d'hydrogène et disparition de la moitié de l'azote et de l'oxygène. On doit se demander ce que devient cet azote, s'il se dégage à l'état de bioxyde d'azote, ou d'azote, ou s'il est transformé en ammoniaque.

Il suffit de faire l'expérience en vase ouvert pour constater qu'il ne se dégage pas de vapeurs nitreuses ; mais cette simple expérience ne permet pas d'être aussi affirmatif quant au dégagement d'azote, car l'ébullition du liquide rend difficile l'observation d'un dégagement de gaz.

Pour voir d'une manière certaine si la réaction est, ou non, accompagnée d'un dégagement gazeux, je l'ai pro-

duite dans un ballon fermé communiquant avec une éprouvette remplie d'eau; le ballon contient d'abord une solution de chlorure double $RuAzOCl^3, 2KCl$ que l'on porte à l'ébullition de manière à chasser tout l'air du ballon; puis on introduit dans celui-ci, par un tube à entonnoir muni d'un robinet, la solution chlorhydrique de chlorure stanneux; la réduction est immédiate et il ne se dégage pas trace de gaz dans l'éprouvette.

La liqueur brune obtenue dans cette opération, portée à l'ébullition avec un excès de potasse, donne, d'autre part, un abondant dégagement de gaz ammoniac; or nous verrons plus loin que la solution du chlorure complexe $Ru^2H^4AzOCl^5$ ne donne pas de dégagement de ce gaz avec la potasse; il en résulte donc que l'azote disparu a été transformé par la réduction en ammoniaque qui s'est combinée à l'acide chlorhydrique de la liqueur.

La formation du chlorure complexe $Ru^2H^4AzOCl^5$ peut, par suite, être représentée par la formule suivante :

$$2\,Ru\,Az\,O\,Cl^3 + 5\,Sn\,Cl^2 + 10\,H\,Cl$$
$$= Ru^2\,Az\,O\,H^4\,Cl^5 + 5\,Sn\,Cl^4 + Az\,H^4\,Cl + H^2O.$$

J'ai observé que cette réduction par le chlorure stanneux donne un rendement en chlorure complexe bien supérieur à celui de la réduction en liqueur alcaline.

Lorsqu'on effectue la réduction par un grand excès de chlorure stanneux, et en versant la solution du chlorure double $Ru\,Az\,O\,Cl^3, 2\,KCl$ dans celle du chlorure stanneux, on obtient encore une liqueur rouge brun, mais cette liqueur est incristallisable et je n'ai pas analysé le composé formé. Cette liqueur est identique, comme aspect extérieur, à celle qui provient de la dissolution, dans l'acide chlorhydrique, de l'hydrate obtenu avec un excès d'aldéhyde formique en liqueur alcaline.

La réduction s'effectue, comme dans le cas précédent, sans dégagement de gaz, et la liqueur obtenue, chauffée

avec un excès de potasse, donne de même un abondant dégagement de gaz ammoniac.

2° *Essai de réduction par le chlorure ferreux.* — Les résultats obtenus avec le chlorure stanneux m'ont conduit à essayer la réduction du chlorure double $RuAzOCl^3, 2KCl$ par le chlorure ferreux ; mais j'ai observé que la solution du chlorure de ruthénium peut être maintenue pendant plusieurs heures à l'ébullition avec le chlorure ferreux sans qu'il se manifeste la moindre action ; la couleur rouge violacé de la solution n'est pas modifiée, et, après évaporation, on retrouve tout le ruthénium au même état qu'au début.

III. — *Autres procédés de préparation du chlorure complexe d'hydrure de ruthénium nitrosé.*

Le chlorure complexe $Ru^2H^4AzOCl^8K^3$ dont on vient de voir la formation par réduction du chlorure double $RuAzOCl^3, 2KCl$, peut encore se produire dans d'autres réactions dont quelques-unes sont tout à fait différentes des précédentes ; je vais citer ces réactions, car elles peuvent être employées comme procédés de préparation du chlorure complexe, et, de plus, elles offrent l'intérêt de fournir des indications utiles pour l'interprétation des propriétés de ce chlorure complexe.

1° *Action du chlorure stanneux en liqueur chlorhydrique sur l'azotite double* $Ru^2(AzO^2)^6, 4AzO^2K$. — L'azotite double $Ru^2(AzO^2)^6, 4AzO^2K$ est décomposé déjà à froid et plus rapidement à chaud par la solution chlorhydrique de chlorure stanneux ; la liqueur qui était jaune orangé devient rouge brun, et l'on observe un dégagement de vapeurs nitreuses ; la liqueur évaporée à l'étuve devient sirupeuse et dépose par refroidissement de petits cristaux rouges identiques avec ceux que fournit la réduction du chlorure nitrosé ordinaire par le chlorure stanneux ; il suffit alors, comme on l'a vu, de dissoudre ces cristaux

dans l'acide chlorhydrique étendu et d'évaporer la solution avec du chlorure de potassium, pour obtenir le chlorure complexe $Ru^2AzOH^4Cl^8K^3$.

La formation de ce corps peut s'expliquer facilement : l'action de l'acide chlorhydrique sur l'azotite double $Ru^2(AzO^2)^6, 4AzO^2K$ donne en effet du chlorure nitrosé ordinaire :

$$Ru^2(AzO^2)^6, 4AzO^2K + 10HCl$$
$$= 2[RuAzOCl^3, 2KCl] + 5AzO^2 + 3AzO + 5H^2O.$$

Il n'est donc pas surprenant qu'en faisant réagir le chlorure stanneux en même temps que l'acide chlorhydrique on obtienne, au lieu du chlorure nitrosé ordinaire, son produit de réduction par le chlorure stanneux.

2° *Action de l'ammoniaque sur le ruthénate de potassium.* — Ce procédé de préparation présente un certain intérêt, car il fait voir qu'on peut obtenir le chlorure complexe $Ru^2AzOH^4Cl^8K^3$, non seulement par réduction d'un composé nitrosé, mais aussi par oxydation de l'ammoniaque.

On dissout du ruthénate de potassium RuO^4K^2 dans une solution de potasse; la solution de ce sel dans l'eau pure est en effet très instable et se transforme rapidement en une solution de perruthénate RuO^4K avec dépôt d'un précipité noir d'hydrate $Ru^2O^6H^2$; la solution dans la potasse est, au contraire, tout à fait stable; elle a une belle couleur rouge orangé.

Si l'on ajoute, à froid, à cette solution, et par petites portions successives, une solution ammoniacale étendue, une réaction se produit avec un dégagement de chaleur très sensible; l'odeur de l'ammoniaque disparaît et la liqueur perd peu à peu sa couleur rouge orangé pour devenir brune. La réaction se fait sans dégagement de gaz; on reconnaît qu'elle est terminée lorsque, en ajoutant une

nouvelle portion d'ammoniaque, l'odeur de cette dernière persiste.

En neutralisant cette liqueur alcaline brune par l'acide chlorhydrique, on obtient une liqueur incolore contenant du chlorure de potassium, et il se dépose un précipité gélatineux brun foncé. Ce précipité, lavé plusieurs fois à l'eau bouillante pour enlever les matières solubles qu'il a entraînées en se déposant, puis dissous dans l'acide chlorhydrique, donne une liqueur rouge brun qui, évaporée à l'étuve avec du chlorure de potassium, dépose un mélange de sesquichlorure double $Ru^2Cl^6, 4KCl$ et de chlorure complexe $Ru^2AzOH^4Cl^8K^3$.

La proportion de chlorure complexe dans ce mélange est toujours faible et d'autant moindre que la liqueur employée est plus fortement alcaline et que la température s'est élevée davantage pendant la réaction.

Il est intéressant de rapprocher la réaction précédente de l'action de l'ammoniaque sur l'osmiate de potassium [1] OsO^4K^2 dont la composition est tout à fait analogue à celle du ruthénate RuO^4K^2; dans les deux cas, il y a oxydation de l'ammoniaque et formation d'un composé nitrosé du métal.

3° *Action de l'acide chlorhydrique sur l'azotite complexe* $Ru^2H^2(AzO^2)^4, 3AzO^2K$. — Je décrirai, parmi les composés nouveaux que j'ai obtenus, un azotite double ayant pour formule $Ru^2H^2(AzO^2)^4, 3AzO^2K$. Une solution étendue de cet azotite est décomposée lentement à froid et assez rapidement à chaud par l'acide chlorhydrique; il se dégage des vapeurs nitreuses et la liqueur, qui était orangé clair, devient peu à peu rouge brun; cette solution, évaporée à l'étuve avec du chlorure de potassium, laisse déposer des cristaux du chlorure $Ru^2H^4AzOCl^8K^3$.

---

(1) FRITZSCHE et STRUVE, *loc. cit.*

La réaction qui se produit présente une grande analogie avec la préparation du chlorure double nitrosé ordinaire par l'action de l'acide chlorhydrique sur l'azotite double $Ru^2(AzO^2)^6, 4AzO^2K$ signalée plus haut (p. 329). Elle peut être formulée :

$$Ru^2H^2(AzO^2)^4, 3AzO^2K + 8HCl$$
$$= Ru^2H^4AzOCl^8K^3 + 2AzO + 4AzO^2 + 3H^2O.$$

Toutefois le chlorure complexe ainsi préparé n'est pas absolument pur ; il est toujours mélangé d'un peu de sesquichlorure double $Ru^2Cl^6, 4KCl$; la formation de ce dernier est vraisemblablement due à l'action oxydante des vapeurs nitreuses sur l'hydrogène du chlorure complexe ; un fait qui vient du moins à l'appui de cette explication, c'est que si l'on effectue la réaction précédente en présence d'une assez forte proportion de chlorure d'ammonium pour détruire les vapeurs nitreuses, le chlorure complexe obtenu est absolument pur ; le gaz qui se dégage est de l'azote et la réaction peut être formulée :

$$3[Ru^2H^2(AzO^2)^4, 3AzO^2K] + 20AzH^4Cl + 4HCl$$
$$= 3[Ru^2H^4AzOCl^8K^3] + 38Az + 39H^2O.$$

Elle est analogue à la préparation du chlorure nitrosé ordinaire par l'action de l'acide chlorhydrique et du chlorure d'ammonium sur l'azotite $Ru^2(AzO^2)^6, 4AzO^2K$ [1] :

$$3[Ru^2(AzO^2)^6, 4AzO^2K] + 26AzH^4Cl + 4HCl$$
$$= 6[RuAzOCl^3, 2KCl] + 50Az + 54H^2O.$$

4° *Essai de préparation par l'action du chlorhydrate d'hydroxylamine sur le sesquichlorure de ruthénium.* — On peut préparer le chlorure double nitrosé ordinaire

---

[1] JOLY, *Ruthénium* (*Encyclopédie chimique*, p. 167).

$RuAzOCl^3, 2KCl$ par l'action, sur le sesquichlorure double $Ru^2Cl^6, 4KCl$, d'un composé oxygéné quelconque de l'azote. Il y avait lieu de chercher si le chlorure complexe $Ru^2AzOH^4Cl^8K^3$ contenant de l'azote, de l'oxygène et de l'hydrogène, ne pourrait pas être obtenu, d'une manière analogue, par l'action d'un composé de l'hydroxylamine sur le sesquichlorure double $Ru^2Cl^6, 4KCl$.

Lorsqu'on traite, à froid, une solution de sesquichlorure double par le chlorhydrate d'hydroxylamine, on n'observe aucune action; si l'on porte à l'ébullition en présence de l'air, l'action se produit, mais le composé formé n'est pas le chlorure complexe, c'est le chlorure double nitrosé ordinaire; la transformation est complète et se fait sans dégagement de gaz, ce qui ne peut s'expliquer que par l'intervention de l'oxygène de l'air :

$$Ru^2Cl^6 + 2AzOH^3 + 3O = 2RuAzOCl^3 + 3H^2O.$$

Or on verra dans l'étude des propriétés du chlorure complexe que sa solution, additionnée de chlorhydrate d'hydroxylamine et portée à l'ébullition à l'air, ne donne pas trace de chlorure nitrosé ordinaire; on ne peut donc guère admettre que, dans la réaction précédente, il se soit d'abord formé du chlorure complexe et que celui-ci ait ensuite été transformé en chlorure nitrosé ordinaire par l'action de l'oxygène en présence du chlorhydrate d'hydroxylamine; d'ailleurs, s'il en était ainsi, on devrait obtenir le chlorure complexe en opérant à l'abri de l'air; or l'expérience faite dans ces conditions montre qu'en l'absence de l'oxygène le chlorhydrate d'hydroxylamine n'exerce aucune action sur le sesquichlorure de ruthénium.

Donc, ni à froid, ni à chaud, ni en présence de l'air, ni à l'abri de l'air, je n'ai pu transformer le sesquichlorure de ruthénium en chlorure complexe $Ru^2H^4AzOCl^8K^3$ par l'action du chlorhydrate d'hydroxylamine : on verra

l'importance de cette observation dans l'interprétation de la composition de ce chlorure complexe.

IV. — *Composition et propriétés du chlorure complexe.*

Analyse. — Le chlorure complexe est anhydre; chauffé à l'étuve à 120°, il ne subit en effet aucune perte de poids; sa composition est alors représentée par la formule $Ru^2AzOH^4Cl^8K^3$, ainsi que le montrent les analyses suivantes :

I. $0^{gr},6366$ de matière ont donné, après réduction dans l'hydrogène, un résidu de $0^{gr},2035$ de ruthénium et de $0^{gr},2177$ de chlorure de potassium; celui-ci dissous, puis ajouté aux eaux de lavage des tubes à absorption et du tube à réduction, a donné avec le nitrate d'argent $1^{gr},1091$ de chlorure d'argent.

II. $0^{gr},6658$ de matière ont donné, après réduction dans l'hydrogène, $0^{gr},2116$ de ruthénium et $0^{gr},2298$ de chlorure de potassium.

III. $0^{gr},4104$ de matière ont donné, de même, $0^{gr},1298$ de ruthénium et $0^{gr},1428$ de chlorure de potassium.

IV. $0^{gr},7112$ de matière ont donné, de même, $0^{gr},2263$ de ruthénium et $0^{gr},2432$ de chlorure de potassium.

V. $1^{gr},0852$ de matière, transformés en dérivé ammoniacal, ont donné, avec le nitrate d'argent, un précipité de $1^{gr},9083$ de chlorure d'argent.

VI. $1^{gr},0650$ de matière ont donné par calcination $18^{cc},55$ d'azote, le volume de ce gaz étant supposé mesuré à 0°, sous la pression 760^{mm}, et sec.

VII. $0^{gr},9653$ de matière ont donné, dans les mêmes conditions, $16^{cc},97$ d'azote.

VIII. $1^{gr},1214$ de matière ont donné, par calcination au rouge avec de l'oxyde de cuivre, $0^{gr},0726$ d'eau.

IX. $1^{gr},2138$ de matière ont donné, dans les mêmes circonstances, $0^{gr},0753$ d'eau.

	Calculé.		Trouvé.								
			I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	[illegible]
2Ru ..	202,8	31,80	31,96	31,78	31,62	31,82	»	»	»	»	[illegible]
Az....	14	2,20	»	»	»	»	»	2,19	2,21	»	[illegible]
4H ...	4	0,63	»	»	»	»	»	»	»	0,72	0,[illegible]
8 Cl...	284	44,52	43,1	»	»	»	43,5	»	»	»	[illegible]
3K ...	117	18,34	17,7	18,06	18,2	17,9	»	»	»	»	[illegible]

Propriétés. — Ce chlorure complexe se dépose, par évaporation à l'étuve de sa dissolution, à l'état de petits cristaux d'un rouge vif, ayant la forme de petites tables carrées et agissant énergiquement sur la lumière polarisée. Si l'évaporation est très rapide on obtient des cristaux très petits; ils ont alors une couleur rouge brun très clair; c'est aussi la couleur des cristaux réduits en poudre.

Action de la chaleur. — Chauffés à l'étuve vers 120°, les cristaux de chlorure complexe ne subissent aucune diminution de poids; il en est ainsi jusqu'à une température voisine de 360°, à laquelle ils se décomposent. L'hydrogène et l'oxygène qui figurent dans la formule du corps ne doivent donc pas être considérés comme formant de l'eau de cristallisation : les cristaux sont anhydres.

La décomposition par la chaleur s'effectue avec dégagement d'azote, de vapeur d'eau, d'acide chlorhydrique et de chlore; il est important de remarquer l'absence, parmi ces produits de décomposition, du chlorure d'ammonium.

Action de l'eau. — Les cristaux du chlorure complexe ne se dissolvent dans l'eau froide qu'avec une lenteur extrême; on peut les laisser au contact de l'eau pendant une heure sans que celle-ci prenne une coloration sensible; pour obtenir une dissolution à froid en quelques minutes il faut avoir soin de réduire préalablement les cristaux en poudre très fine. Cette propriété a été utilisée pour séparer le chlorure complexe du sesquichlorure double $Ru^2Cl^6, 4KCl$ qui se dépose en même temps que

lui dans un certain nombre de préparations. Une élévation de température accélère cette dissolution ; à l'ébullition elle devient beaucoup plus rapide ; au contraire, la présence du chlorure de potassium retarde la dissolution au point de la rendre presque impossible.

L'action de l'eau n'est d'ailleurs pas simplement dissolvante ; il y a en même temps décomposition avec mise en liberté d'acide chlorhydrique et de chlorure de potassium, et cette décomposition, d'autant plus notable que la température est plus élevée, paraît suivre les lois ordinaires de la décomposition d'un sel par un dissolvant, c'est-à-dire être limitée par la recombinaison des produits de la décomposition ; c'est du moins ce qui semble bien résulter des expériences suivantes : la solution faite à froid et récemment faite est neutre aux réactifs colorés ; à la longue à froid et immédiatement à chaud, elle devient acide, et le produit de la décomposition est soluble dans l'eau, car la solution reste absolument limpide ; d'autre part, si l'on dissout à chaud le chlorure complexe dans un volume d'eau considérable et si l'on ajoute à la solution une quantité suffisante d'un chlorure autre que le chlorure de potassium, par exemple du chlorure d'ammonium, on obtient par évaporation à l'étuve un dépôt cristallisé d'un chlorure complexe analogue à celui qui a servi de point de départ, mais dans lequel tout le chlorure de potassium est remplacé par le chlorure d'ammonium ; et inversement, si l'on part d'une solution étendue de chlorure complexe de ruthénium et d'ammonium et si on l'évapore après l'avoir additionnée d'une quantité suffisante de chlorure de potassium, on obtient un dépôt formé uniquement de chlorure complexe de ruthénium et de potassium. La transformation *complète* d'un sel double dans l'autre nécessite toutefois une explication : dans la solution étendue du chlorure double de ruthénium et de potassium, par exemple, si la quantité d'eau est suffisante, la séparation

en chlorure de ruthénium et chlorure de potassium est complète; lorsqu'on additionne cette liqueur de chlorure d'ammonium, les premières portions se dissolvent simplement, puis, à partir d'une certaine teneur par litre, le chlorure d'ammonium ajouté se combine au chlorure de ruthénium, et ce dernier, pour une quantité suffisante de chlorure d'ammonium, est transformé complètement en chlorure double de ruthénium et d'ammonium; si, enfin, la teneur en chlorure d'ammonium augmente encore (par évaporation, par exemple), *le chlorure double étant insoluble dans une solution concentrée de chlorure d'ammonium se dépose.*

Cette propriété des chlorures doubles de la série que j'ai étudiée rend particulièrement simple la transformation de l'un quelconque d'entre eux en tous les autres; elle évite de passer intermédiairement par l'oxyde. En revanche, elle exige, pour la dissolution sans décomposition d'un de ces chlorures complexes, l'emploi d'eau additionnée d'acide chlorhydrique et de chlorure du métal.

Enfin, il y a lieu de rapprocher cette propriété d'un fait observé par M. Joly [1] sur le chlorure double $RuAzOCl^3, 2NaCl$; la solution de ce sel double dans l'alcool à 95° est complètement décomposée en chlorure de ruthénium nitrosé et chlorure de sodium.

L'oxygène n'a pas d'action, à aucune température, sur la solution du chlorure complexe; cette solution peut être maintenue à l'ébullition pendant un temps quelconque sans qu'il se produise d'oxydation.

Action de l'hydrogène. — Le chlorure complexe, chauffé dans un courant d'hydrogène, est réduit à une température inférieure au rouge sombre; le résidu solide est un mélange de ruthénium et de chlorure de potassium, et il se volatilise de l'eau, de l'acide chlorhydrique et

---

[1] JOLY, *Ruthénium* (*Encyclopédie chimique*, p. 184).

une quantité très notable de chlorure d'ammonium; ce dernier se produit dans la réduction par l'hydrogène de tous les chlorures nitrosés du ruthénium.

Action du chlore. — La solution rouge brun du chlorure complexe récemment faite à froid (c'est-à-dire non décomposée), traitée à froid par l'eau de chlore, prend immédiatement la coloration rouge violacé caractéristique du chlorure nitrosé ordinaire et devient acide; il y a en même temps formation assez abondante de peroxyde de ruthénium volatil. Cette réaction peut être formulée (abstraction faite du chlorure de potassium) :

$$Ru^2AzOH^4Cl^5 + 10Cl + 4H^2O = RuAzOCl^3 + 12HCl + RuO^4.$$

L'action de l'eau de chlore sur la solution de chlorure complexe partiellement décomposée est toute différente; la liqueur, au lieu de devenir rouge violacé, prend une coloration brun verdâtre due à la formation d'un précipité noir très ténu qui reste en suspension dans la liqueur; ce précipité provient vraisemblablement de l'action du chlore sur l'oxychlorure soluble qui résulte de la décomposition du chlorure complexe par l'eau.

Action de la potasse. — 1° *A froid.* — La solution neutre du chlorure complexe, traitée à froid par la potasse, donne immédiatement un précipité rouge brun clair gélatineux; c'est un oxychlorure qui sera décrit plus loin et dont la formule est $Ru^2H^4AzOCl^2(OH)^3$. La réaction qui donne cet oxychlorure peut être formulée :

$$Ru^2H^4AzOCl^8K^3 + 3KOH = Ru^2H^4AzOCl^2(OH)^3 + 6KCl.$$

Si l'on fait cette réaction quantitativement, avec une solution titrée de potasse, et dans les proportions indiquées par l'égalité précédente, la liqueur, précédemment rouge brun, devient incolore et neutre.

Si l'on ajoute un excès de potasse, l'oxychlorure se dissout et est transformé en hydrate $Ru^2H^4AzO(OH)^5$;

la solution alcaline ainsi obtenue, neutralisée par l'acide azotique, laisse, en effet, déposer un précipité gélatineux qui ressemble beaucoup à l'oxychlorure, mais dont la solution dans l'acide azotique ne précipite pas l'azotate d'argent.

2° *A l'ébullition.* — La solution bouillante du chlorure complexe, additionnée de potasse, donne immédiatement le précipité d'hydrate $Ru^2H^4AzO(OH)^5$ sans formation intermédiaire d'oxychlorure; ce qu'il y a d'intéressant dans cette réaction c'est qu'elle s'effectue sans dégagement de gaz ammoniac; le précipité d'hydrate obtenu, qui contient de l'azote et de l'hydrogène, peut être maintenu aussi longtemps qu'on le veut au contact de la solution alcaline bouillante sans subir la moindre trace de décomposition.

L'oxychlorure $Ru^2H^4AzOCl^2(OH)^3$ et l'hydrate $Ru^2H^4AzO(OH)^5$ se dissolvent dans l'acide chlorhydrique en donnant un liquide rouge brun qui, évaporé à l'étuve seul, donne le chlorure $Ru^2H^4AzOCl^5$, et, évaporé avec le chlorure de potassium, donne le chlorure complexe $Ru^2H^4AzOCl^8K^3$.

Action de l'ammoniaque. — Une solution du chlorure complexe paraît ne subir à froid aucune action de la part de l'ammoniaque; la liqueur garde sa limpidité, et sa couleur n'est pas sensiblement modifiée. Mais il n'en est plus de même si l'on porte le mélange à l'ébullition; le résultat obtenu dépend alors de la proportion d'ammoniaque ajoutée, et du temps employé pour arriver à l'ébullition.

Si l'on emploie un grand excès d'ammoniaque et si, en outre, on a soin de porter très rapidement le liquide à l'ébullition, la liqueur reste limpide et se décolore peu à peu presque complètement; de rouge brun elle devient jaune orangé très clair; évaporée ensuite à l'étuve, elle dépose une poudre cristalline de même couleur; c'est un

dérivé ammoniacal dont la composition est représentée par la formule $Ru^2H^4AzO(AzH^3)^6Cl^5$.

Si, dans la réaction précédente, on ne porte que lentement la liqueur à l'ébullition, il se forme, en même temps que le dérivé ammoniacal, un précipité d'hydrate $Ru^2H^4AzO(OH)^5$, en proportion d'autant plus grande que l'élévation de la température a été plus lente; la formation de cet hydrate est une conséquence de la décomposition du chlorure complexe par l'eau; le dérivé ammoniacal ne commence à se former qu'à une température assez élevée, à laquelle le chlorure complexe est déjà notablement dissocié avec mise en liberté d'acide chlorhydrique et production d'oxychlorure soluble; l'ammoniaque, neutralisant l'acide chlorhydrique à mesure qu'il se produit, empêche l'équilibre de s'établir; la proportion de chlorure complexe décomposé augmente, et l'oxychlorure qui en résulte ne donnant pas de dérivé ammoniacal est transformé en hydrate $Ru^2H^4AzO(OH)^5$ par l'ammoniaque agissant alors simplement comme base. Il n'y a donc que la portion de chlorure complexe échappée à la dissociation qui soit transformée en dérivé ammoniacal, et cette portion est d'autant plus faible qu'on a mis un temps plus long pour porter le liquide de la température ordinaire à celle où le dérivé ammoniacal peut se former; à la limite, même, si l'on maintient la liqueur à une température inférieure à cette dernière, le chlorure peut être totalement précipité à l'état d'hydrate.

On obtient encore à la fois le dérivé ammoniacal et l'hydrate si l'on porte d'abord à l'ébullition la solution du chlorure complexe avant d'ajouter l'ammoniaque.

Enfin, si l'on n'emploie qu'une faible proportion d'ammoniaque, le dérivé ammoniacal se forme difficilement, l'ammoniaque agit alors surtout comme base et l'on obtient surtout l'hydrate $Ru^2H^4AzO(OH)^5$.

Il y a lieu de rapprocher cette action de l'ammoniaque

sur le chlorure complexe, de son action sur le chlorure nitrosé ordinaire $RuAzOCl^3, 2KCl$; une solution de ce dernier, qui est d'une couleur rouge violet foncé, portée à l'ébullition avec un excès d'ammoniaque, se décolore aussi presque complètement et donne de même un dérivé ammoniacal $RuAzO(OH)Cl^2(AzH^3)^4$; mais la réaction est plus simple que dans le cas du chlorure complexe, et le dérivé ammoniacal est le seul produit formé, grâce à ce fait que le chlorure $RuAzOCl^3, 2KCl$ n'est pas décomposé par l'eau.

Cette analogie a une certaine importance, comme on verra plus loin, pour l'interprétation des propriétés du chlorure complexe.

Action de l'azotite de potassium. — Si, à une solution étendue et tiède de chlorure complexe, legèrement acidulée à l'acide chlorhydrique, on ajoute de l'azotite de potassium par petites portions successives, on observe un dégagement de vapeurs nitreuses, et la liqueur, qui reste limpide, passe graduellement du rouge brun à l'orangé; en ajoutant ainsi de l'azotite alcalin tant qu'il se dégage des vapeurs nitreuses et évaporant ensuite la liqueur obtenue à l'étuve, on obtient de beaux cristaux en forme d'aiguilles de même couleur; c'est un azotite complexe ayant pour formule $Ru^2H^2(AzO^2)^4, 3AzO^2K$. La réaction peut être formulée :

$$(1) \quad \left\{ \begin{aligned} & Ru^2H^4AzOCl^8K^3 + 8AzO^2K \\ & \quad = Ru^2H^2(AzO^2)^4, 3AzO^2K + 8KCl + 2AzO + H^2O. \end{aligned} \right.$$

L'azotite ainsi obtenu est d'ailleurs susceptible, comme je l'ai indiqué dans la préparation du chlorure complexe, de reproduire ce dernier par l'action de l'acide chlorhydrique :

$$(2) \quad \left\{ \begin{aligned} & Ru^2H^2(AzO^2)^4, 3AzO^2K + 8HCl \\ & \quad = Ru^2H^4AzOCl^8K^3 + 4AzO^2 + 2AzO + 3H^2O, \end{aligned} \right.$$

Cette action de l'azotite de potassium conduit encore à un rapprochement entre le chlorure complexe et le chlorure nitrosé ordinaire; une solution étendue et tiède de ce dernier, légèrement acidulée à l'acide chlorhydrique, est, en effet, transformée aussi par l'azotite de potassium en une liqueur orangée contenant un azotite double $Ru^2(AzO^2)^6, 4AzO^2K$:

$$(3) \quad \left\{ \begin{aligned} & 2[RuAzOCl^3, 2KCl] + 10AzO^2K \\ & \quad = Ru^2(AzO^2)^6, 4AzO^2K + 10KCl + 2AzO, \end{aligned} \right.$$

et cet azotite double reproduit, par l'action de l'acide chlorhydrique, le chlorure nitrosé ordinaire :

$$(4) \quad \left\{ \begin{aligned} & Ru^2(AzO^2)^6, 4AzO^2K + 10HCl \\ & \quad = 2[RuAzOCl^3, 2KCl] + 5AzO^2 + 3AzO + 5H^2O. \end{aligned} \right.$$

On trouve entre les formules (3) et (4) la même correspondance qu'entre les formules (1) et (2), remarque qui sera très importante aussi pour l'interprétation des propriétés du chlorure complexe.

Il y a lieu, toutefois, de remarquer que les deux séries de composés (ceux qui contiennent de l'hydrogène, d'une part, et ceux qui n'en contiennent pas, d'autre part) restent complètement séparées l'une de l'autre; dans la réaction (2), par exemple, il ne se forme pas trace de chlorure nitrosé ordinaire $RuAzOCl^3, 2KCl$, et dans la réaction (4) il ne se forme pas trace de chlorure complexe $Ru^2H^4AzOCl^8K^3$. De plus, tandis que, avec les deux chlorures de ruthénium connus jusqu'ici, Ru^2Cl^6 et $RuAzOCl^3$, l'azotite de potassium donne l'azotite $Ru^2(AzO^2)^6, 4AzO^2K$, il donne avec le chlorure complexe $Ru^2H^4AzOCl^8K^3$ l'azotite $Ru^2H^2(AzO^2)^4, 3AzO^2K$.

Cette action de l'azotite de potassium, tout en établissant une analogie remarquable entre le chlorure complexe $Ru^2H^4AzOCl^8K^3$ et le chlorure nitrosé ordinaire

$RuAzOCl^3, 2KCl$, met donc aussi en évidence une différence très importante entre le chlorure complexe $Ru^2H^4AzOCl^8K^3$ et les deux autres chlorures connus $Ru^2Cl^6, 4KCl$ et $RuAzOCl^3, 2KCl$.

Action du chlorhydrate d'hydroxylamine. — Le chlorhydrate d'hydroxylamine n'agit, à aucune température, sur le chlorure complexe, même en présence de l'air. Ce résultat, quoique négatif, présente une grande importance, car il accentue encore la différence (déjà mise en lumière par l'action de l'azotite de potassium) entre le chlorure complexe d'une part, et les deux autres chlorures Ru^2Cl^6 et $RuAzOCl^3$ d'autre part; on a vu, en effet, plus haut ([1]) que ces derniers donnent, avec le chlorhydrate d'hydroxylamine à chaud, en présence de l'air, le chlorure nitrosé ordinaire.

Action du nitrate d'argent. — L'action de l'azotate d'argent sur les sels haloïdes du ruthénium en général présente un certain intérêt au double point de vue de la préparation des sels doubles de ruthénium et d'argent correspondants ([2]) et du dosage de l'élément halogène dans les sels haloïdes du ruthénium.

Lorsqu'on ajoute du nitrate d'argent à une solution d'un sel haloïde quelconque du ruthénium, on obtient un précipité gélatineux, sorte de laque colorée contenant du chlore, de l'argent et du ruthénium; ce n'est ni du chlorure d'argent, ni le chlorure double de ruthénium et d'argent correspondant au chlorure de ruthénium d'où l'on est parti; cela ne paraît même pas être un véritable composé défini, car sa composition varie assez notablement avec les conditions de l'expérience : température, concentration des liqueurs, etc.

([1]) *Voir* page 331.
([2]) BRIZARD, *Bull. Soc. chim.*, p. 1092; 1895.

Dans le cas particulier du chlorure complexe, la laque obtenue est soluble dans l'ammoniaque; cette solution est brune et dépose, au bout de quelques heures, un précipité gélatineux contenant le ruthénium; le chlorure d'argent reste en dissolution.

J'ai cherché s'il ne serait pas possible d'utiliser cette réaction pour le dosage du chlore dans le chlorure complexe, mais je n'ai obtenu que des résultats peu satisfaisants; les nombres trouvés sont notablement trop faibles; ceci tient vraisemblablement à la propriété générale des précipités gélatineux d'entraîner avec eux et de retenir énergiquement des quantités appréciables des différentes substances dissoutes dans la liqueur où ils prennent naissance; dans le cas actuel, le précipité gélatineux qui se dépose dans la liqueur ammoniacale doit entraîner du chlorure d'argent qu'il serait difficile de séparer ensuite complètement.

Action du chlorure stanneux. — L'étude de cette action présente une certaine importance, puisque l'un des procédés de préparation du chlorure complexe est basé sur l'emploi du chlorure stanneux.

Le chlorure stanneux n'agit sur la solution de chlorure complexe qu'à la température de l'ébullition, et encore assez lentement; il se produit alors une liqueur rouge brun incristallisable; je n'ai pas analysé le produit formé qu'il serait assez difficile d'isoler; il est probablement identique avec celui qu'on obtient lorsqu'on réduit le chlorure nitrosé ordinaire par un excès de chlorure stanneux.

Propriétés réductrices du chlorure complexe. — Le chlorure complexe, quoique contenant de l'hydrogène, n'a que des propriétés réductrices très faibles. Il est sans action sur les sels mercuriques, les sels cuivriques, les sels d'argent; le permanganate de potassium même n'est réduit qu'en liqueur alcaline.

V. — *Interprétation de la composition du chlorure complexe.*

Après avoir étudié les propriétés du chlorure complexe et déterminé sa composition par l'analyse, il est intéressant de chercher à interpréter cette composition (précisément à cause même de sa complexité) de manière à rendre compte des propriétés observées.

Tout d'abord, certaines raisons conduisent à considérer le chlorure complexe non pas comme le sel de potassium d'un acide qui aurait pour formule $Ru^2H^4AzOCl^8H^3$, mais comme un chlorure double de ruthénium et de potassium qui aurait pour formule $Ru^2H^4AzOCl^5$, $3KCl$; en effet, le chlorure $Ru^2H^4AzOCl^5$ existe, ses propriétés sont à peu près identiques avec celles du chlorure complexe, et il suffit d'évaporer une solution du chlorure $Ru^2H^4AzOCl^5$ avec du chlorure de potassium pour obtenir le chlorure complexe cristallisé; d'autre part, il m'a été impossible d'obtenir un acide ayant pour formule $Ru^2H^4AzOCl^8H^3$; enfin on peut ajouter que l'eau décompose le chlorure complexe en donnant précisément le corps $Ru^2H^4AzOCl^5$ et du chlorure de potassium, et de plus cette interprétation est identique avec celle qui est admise pour tous les chlorures, bromures et iodures contenant à la fois du ruthénium et du potassium.

Cherchons maintenant à interpréter la composition du chlorure $Ru^2H^4AzOCl^5$.

Lorsqu'on étudie les propriétés de ce chlorure, ou celles du chlorure double $Ru^2H^4AzOCl^5$, $3KCl$, on est frappé par ce fait que, en traitant ces corps par certains réactifs, comme la potasse, l'azotite de potassium, on peut enlever la moitié de l'hydrogène, ainsi que le chlore, l'azote et l'oxygène, et les remplacer soit par des groupes oxhydriles (OH), soit par des groupes azotyles (AzO^2), mais *il y a toujours la moitié de l'hydrogène qui reste avec le ru-*

thénium dans les composés obtenus; avec la potasse, par exemple, on peut obtenir les oxychlorures hydratés : $Ru^2H^2AzO(OH)Cl^2, 2H^2O$ et $Ru^2H^2AzO(OH)Cl^2, H^2O$; et, avec l'azotite de potassium, on obtient l'azotite $Ru^2H^2(AzO^2)^4, 3AzO^2K$. J'ai été conduit à rapprocher cette propriété du chlorure complexe d'une autre qui a été mise en évidence précédemment par M. Joly pour le chlorure $RuAzOCl^3$; M. Joly a montré qu'en traitant une solution de ce chlorure, soit par la potasse, soit par l'ammoniaque, à l'ébullition, on peut enlever le chlore, mais l'azote et l'oxygène restent toujours avec le ruthénium dans les composés obtenus, et ces faits ont été interprétés en disant que le chlorure $RuAzOCl^3$ et les composés qui en dérivent par l'action de la potasse ou de l'ammoniaque contiennent un groupe RuAzO trivalent auquel on a donné le nom de *ruthénium nitrosé*. Je crois donc qu'il y a lieu d'interpréter d'une manière analogue la propriété du chlorure complexe qui vient d'être signalée en disant que ce chlorure complexe et les composés qui en dérivent par l'action de la potasse, ou de l'azotite de potassium, contiennent un groupe Ru^2H^2 qu'on pourrait appeler *hydrure de ruthénium* (1).

D'autre part, on a vu plus haut qu'il existe un certain nombre d'analogies entre le chlorure $Ru^2H^4AzOCl^5$ et le chlorure $RuAzOCl^3$, analogies que ne présentent pas les composés non nitrosés du ruthénium. Ainsi l'action de l'ammoniaque sur le chlorure $Ru^2H^4AzOCl^5$ donnant le dérivé ammoniacal $Ru^2H^4AzOCl^5(AzH^3)^6$ rappelle absolument, comme résultat et comme circonstances de la réaction, l'action de l'ammoniaque sur le chlorure $RuAzOCl^3$ avec formation du dérivé ammoniacal

(1) Ce groupe *hydrure de ruthénium* Ru^2H^2 se comporterait comme un groupe tétravalent dans l'azotite $Ru^2H^2(AzO^2)^4$, ce qui est bien en accord avec l'hexavalence habituelle de Ru^2.

$RuAzO(OH)Cl^2(AzH^3)^4$. De même, il existe entre le chlorure $Ru^2H^4AzOCl^5$ et l'azotite $Ru^2H^2(AzO^2)^4$ la même relation très étroite qu'entre le chlorure $RuAzOCl^3$ et l'azotite $Ru^2(AzO^2)^6$; dans les deux cas on passe du chlorure à l'azotite par l'action de l'azotite de potassium, et inversement on revient de l'azotite au chlorure par l'action de l'acide chlorhydrique. Pour rappeler ces analogies entre les propriétés du chlorure complexe et les propriétés si caractéristiques des composés du ruthénium nitrosé, il y a donc lieu de considérer le chlorure complexe comme étant aussi un composé du ruthénium nitrosé.

Enfin pour rappeler ce fait d'expérience que, des quatre atomes d'hydrogène du chlorure $Ru^2H^4AzOCl^5$, deux sont enlevés en même temps que le chlore par les actions de la potasse ou de l'azotite de potassium, il est naturel de considérer ces deux atomes d'hydrogène comme unis, non au ruthénium ni au groupe AzO, mais au chlore; ce qui revient en somme à considérer le chlorure $Ru^2H^4AzOCl^5$ comme un chlorhydrate; d'ailleurs la neutralité de sa dissolution exige qu'on le considère non comme un chlorhydrate de chlorure (qui serait acide), mais comme un chlorhydrate de composé hydrogéné, tel que le chlorhydrate d'ammoniaque ou le chlorhydrate d'hydroxylamine, par exemple; ce serait alors un *chlorhydrate d'hydrure de ruthénium nitrosé* dont il conviendrait d'écrire la formule : $Ru^2H^2AzOCl^3, 2HCl$ [1].

Il est bon de remarquer toutefois que, par suite de la complexité de la composition du corps étudié, il serait possible d'interpréter cette composition d'un grand nombre de manières différentes de la précédente; on pourrait, par

---

[1] On peut remarquer que, dans cette formule, le groupe *hydrure de ruthénium* Ru^2H^2 jouerait encore le rôle de groupe tétravalent, comme dans la formule de l'azotite $Ru^2H^2(AzO^2)^4$.

exemple, regarder le chlorure complexe comme un composé ammoniacal, puisqu'il contient de l'azote et de l'hydrogène; ou encore comme un dérivé de l'hydroxylamine, puisqu'il contient aussi de l'oxygène. Ces deux manières de voir seraient compatibles, tout aussi bien que celle qui vient d'être exposée, avec les circonstances de production du chlorure complexe : réduction d'un composé nitrosé, et action de l'ammoniaque sur le ruthénate de potassium.

Mais il est facile de voir qu'aucune de ces interprétations ne représente les propriétés du chlorure complexe aussi bien que celle que j'ai proposée.

En effet, l'absence complète de dégagement de gaz ammoniac dans l'action d'une solution de potasse bouillante sur le chlorure complexe, l'absence de chlorure d'ammonium dans les produits de sa décomposition par la chaleur, enfin la transformation en chlorure nitrosé $RuAzOCl^3$ par l'action du chlore, s'expliqueraient difficilement en considérant le chlorure complexe comme un composé ammoniacal.

De même, l'absence d'action de la potasse bouillante sur l'hydrate $Ru^2H^4AzO(OH)^5$, l'action de l'azotite de potassium qui donne un composé bien défini contenant encore de l'hydrogène, enfin l'absence d'action réductrice sur les sels cuivriques en liqueur alcaline constituent autant de différences importantes entre les propriétés du chlorure complexe et celles des composés hydroxylaminés connus. On peut d'ailleurs ajouter encore aux raisons précédentes ce fait qu'il m'a été impossible de préparer le chlorure complexe à l'aide du chlorhydrate d'hydroxylamine, et cet autre, que le chlorhydrate d'hydroxylamine exerce des actions toutes différentes sur le chlorure complexe d'une part, et sur les autres chlorures de ruthénium connus d'autre part.

Au contraire, l'interprétation que j'ai proposée s'accorde avec toutes les propriétés et tous les modes de pro-

duction observés; en particulier, elle rend très bien compte des différences essentielles signalées précédemment (¹) entre les propriétés du chlorure complexe et celles des autres chlorures de ruthénium, puisqu'elle consiste à considérer le chlorure complexe, à l'exclusion des autres, comme un composé d'*hydrure de ruthénium*.

En résumé, la formule qui représente le mieux les propriétés connues du chlorure complexe semble donc être :

$$Ru^2H^2AzOCl^3, 2HCl, 3KCl.$$

Dans le but de vérifier la composition du chlorure complexe ainsi que l'interprétation qui vient d'en être donnée, j'ai préparé et analysé un certain nombre de composés analogues qui en diffèrent, soit en ce que le chlore y est remplacé par un autre élément halogène, ou par des groupes oxhydriles ou azotyles, soit en ce que le potassium y est remplacé par un autre métal. La différence des poids atomiques de ces divers éléments, ainsi que la différence des procédés de dosage, permettent de réaliser des vérifications d'autant plus nécessaires que les compositions des corps étudiés sont plus complexes.

VI. — *Oxychlorure d'hydrure de ruthénium nitrosé.*

Ce corps s'obtient, comme on l'a vu plus haut, par l'action ménagée de la potasse, à froid, sur le chlorure complexe de potassium et d'hydrure de ruthénium nitrosé; on traite une solution étendue de ce dernier par une solution de potasse ajoutée dans la proportion de 3 molécules de potasse pour 1 molécule du chlorure complexe; l'oxychlorure se précipite immédiatement et la liqueur, primitivement rouge brun et neutre, se décolore complètement

---

(¹) *Voir* les actions de l'azotite de potassium (p. 340) et du chlorhydrate d'hydroxylamine (p. 342).

et conserve sa neutralité. La réaction peut être formulée

$$Ru^2H^2AzOCl^3, 2HCl, 3KCl + 3KOH$$
$$= Ru^2H^2AzO(OH)Cl^2 + 2H^2O + 6KCl.$$

L'oxychlorure ainsi précipité a entraîné une proportion notable de chlorure de potassium qu'il retient énergiquement; des lavages à l'eau assez nombreux sont nécessaires pour l'en débarrasser complètement; ces lavages doivent être faits à l'eau froide, car l'oxychlorure, très stable à froid en présence de l'eau, est lentement décomposé par l'eau bouillante avec mise en liberté d'acide chlorhydrique et formation d'hydrate $Ru^2H^2AzO(OH)^3$.

L'oxychlorure est décomposé par la chaleur vers la température de 300° avec dégagement d'azote, de chlore, d'acide chlorhydrique et de vapeur d'eau.

Il est réduit par l'hydrogène vers 200° avec dégagement de vapeur d'eau, d'acide chlorhydrique et de chlorure d'ammonium, et le résidu solide est du ruthénium pur exempt de chlorure de potassium.

Une solution alcaline dissout à froid l'oxychlorure et le transforme immédiatement en hydrate $Ru^2H^2AzO(OH)^3$.

L'acide chlorhydrique étendu le dissout également à froid en donnant une liqueur rouge brun qui, évaporée à l'étuve avec du chlorure de potassium, dépose des cristaux du chlorure complexe de potassium et d'hydrure de ruthénium nitrosé. Cette propriété est importante en ce qu'elle montre que l'action de la potasse n'a pas détruit le groupement *hydrure de ruthénium nitrosé.*

Les propriétés réductrices de l'oxychlorure sont d'ailleurs les mêmes que celles du chlorure complexe.

Analyse. — Le précipité gélatineux séché à l'étuve vers 100°-110° se concrète en une matière brune, à poudre brun clair, dont la composition est représentée par la formule $Ru^2H^2AzO(OH)Cl^2, 2H^2O$, ainsi que le montrent les analyses suivantes :

I. $0^{gr},9796$ de matière ont donné, après réduction dans l'hydrogène, un résidu solide de $0^{gr},5934$, contenant $0^{gr},5080$ de ruthénium et $0^{gr},0854$ de chlorure de potassium; ce dernier provenait d'un lavage incomplet de l'oxychlorure; le poids d'oxychlorure analysé était donc de $0^{gr},9796 - 0^{gr},0854$, soit $0^{gr},8942$. Les eaux de lavage des tubes à absorption et du tube à réduction ont donné un précipité de $0^{gr},7018$ de chlorure d'argent contenant $0^{gr},1736$ de chlore.

II. $1^{gr},0809$ de matière ont donné, après réduction dans l'hydrogène, un résidu de $0^{gr},6434$, formé de $0^{gr},5709$ de ruthénium et de $0^{gr},0725$ de chlorure de potassium. L'analyse a donc porté sur un poids d'oxychlorure égal à $1^{gr},0084$. Les eaux de lavage des tubes à absorption et du tube à réduction ont donné un précipité de $0^{gr},7705$ de chlorure d'argent contenant $0^{gr},1906$ de chlore [1].

			Trouvé.	
		Calculé.	I.	II.
2Ru	202,8	56,52	56,8	56,6
Cl^2..........	71	19,79	19,4	18,9

Chauffée vers 160°, la matière perd une molécule d'eau et devient $Ru^2H^2AzO(OH)Cl^2, H^2O$, ainsi qu'il résulte des analyses suivantes :

III. $1^{gr},0327$ de matière ont donné après réduction un résidu solide de $0^{gr},6483$, composé de $0^{gr},5613$ de ruthénium et de $0^{gr},0870$ de chlorure de potassium; l'analyse a donc porté sur $0^{gr},9457$ d'oxychlorure; les eaux de lavage des tubes à absorption et du tube à réduction ont donné un précipité de $0^{gr},7726$ de chlorure d'argent contenant $0^{gr},1911$ de chlore.

---

(1) L'échantillon (II) a subi des lavages plus nombreux que l'échantillon (I), ce qui explique pourquoi il contient moins de chlorure de potassium; il est presque impossible d'enlever les dernières traces de matières salines entraînées dans la précipitation; l'opération devient, vers la fin, très pénible, car, lorsque l'eau de lavage ne contient plus que des traces de sel en dissolution, le précipité ne se dépose qu'avec une extrême lenteur et il faut laisser reposer pendant une semaine environ entre deux décantations successives. D'autre part, le rapport du chlore au ruthénium est plus faible dans (II) que dans (I); ce qui montre que l'oxychlorure est légèrement décomposé à la longue par l'eau froide.

IV. $0^{gr},9204$ de matière ont donné après réduction un résidu solide de $0^{gr},5755$, composé de $0^{gr},5097$ de ruthénium et de $0^{gr},0658$ de chlorure de potassium; l'analyse a donc porté sur $0^{gr},8546$ d'oxychlorure; les eaux de lavage des tubes à absorption et du tube à réduction ont donné un précipité de $0^{gr},6884$ de chlorure d'argent contenant $0^{gr},1703$ de chlore (1).

			Trouvé.	
		Calculé.	III.	IV.
2Ru	202,8	59,50	59,3	59,6
Cl^2...........	71	20,83	20,2	19,9

VII. — *Hydrate d'hydrure de ruthénium nitrosé.*

Ce composé peut s'obtenir, comme on l'a vu, soit par l'action de la potasse à froid sur l'oxychlorure précédent, soit par l'action d'un excès de potasse, à froid ou à chaud, sur le chlorhydrate d'hydrure de ruthénium nitrosé ou sur le chlorure complexe de potassium et d'hydrure de ruthénium nitrosé. Lorsqu'on fait l'opération à froid avec un excès de potasse, l'hydrate se dissout dans l'alcali (2); il suffit alors de neutraliser la solution par l'acide azotique pour obtenir le précipité brun d'hydrate gélatineux. Lorsqu'on fait l'opération à chaud, l'hydrate se précipite

(1) L'échantillon (III) provient de la matière de l'échantillon (I) chauffée à 160°; de même pour (IV) et (II). Or on voit que dans (III) le rapport du chlore au ruthénium est un peu plus faible que dans (I); même remarque pour (IV) et (II); ceci semble bien montrer que, à 160°, l'oxychlorure perd déjà un peu d'acide chlorhydrique en même temps que de l'eau.

(2) Il y a lieu de remarquer toutefois que le mélange d'hydrate et d'alcali doit être plutôt une pseudo-solution, comme en donnent souvent les corps colloïdaux, qu'une véritable solution. En l'abandonnant à elle-même, il se manifeste en effet au bout de quelques heures un léger trouble qui va en s'accentuant lentement, et après vingt-quatre heures il s'est nettement déposé un précipité d'hydrate, la liqueur alcaline étant devenue incolore; le même résultat est obtenu presque immédiatement en portant la pseudo-solution à l'ébullition.

immédiatement. Quel que soit le procédé employé, il faut ensuite débarrasser le précipité du chlorure de potassium qu'il a entraîné par des lavages à l'eau bouillante.

Cet hydrate est décomposé par la chaleur vers la température de 300° avec dégagement d'azote et de vapeur d'eau. Il est réduit par l'hydrogène à une température plus basse et il se forme alors du gaz ammoniac.

L'hydrate peut être maintenu au contact d'une solution alcaline bouillante pendant un temps quelconque sans subir de décomposition et sans dégager, en particulier, de gaz ammoniac.

Les acides étendus dissolvent à froid le précipité d'hydrate en donnant des solutions rouge brun ; avec les acides azotique et sulfurique, on obtient des liqueurs incristallisables, même si elles ont été additionnées d'un azotate ou d'un sulfate alcalin ; l'acide chlorhydrique donne au contraire une solution qui, évaporée avec du chlorure de potassium, dépose des cristaux de chlorure complexe de potassium et d'hydrure de ruthénium nitrosé.

Analyse. — Le précipité gélatineux d'hydrate, séché à la température ordinaire, soit à l'air libre, soit dans le vide, se concrète en une masse brun foncé, à poudre presque noire, dont l'état d'hydratation ne saurait être fixé d'une manière précise.

Lorsqu'on porte cette poudre brune à des températures successives de plus en plus élevées, elle perd de plus en plus d'eau, mais pour une température déterminée, l'état final ne correspond généralement pas à un nombre entier de molécules d'eau pour une molécule de l'anhydride $Ru^4H^4(AzO)^2O^3$.

Vers la température de 130°, la composition de la matière correspond à peu près à la formule $Ru^4H^4(AzO)^2O^3, 6H^2O$.

En effet, on a, avec cette formule : Ru (calculé) = 64,83 pour 100 et l'analyse donne Ru = 65,15.

VIII. — *Chlorhydrate d'hydrure de ruthénium nitrosé.*

Ce chlorhydrate se prépare en dissolvant dans l'acide chlorhydrique soit l'oxychlorure, soit l'hydrate qui viennent d'être décrits, après les avoir complètement débarrassés de chlorure alcalin, puis évaporant à sec la dissolution.

C'est une masse solide, amorphe, rouge brun, dont la solution dans l'eau froide est neutre au tournesol; à l'ébullition, cette solution devient acide par suite d'une décomposition par l'eau avec mise en liberté d'acide chlorhydrique.

Ce chlorhydrate peut être chauffé vers 120° sans perdre d'acide chlorhydrique; vers 200°, il devient plus brun et il commence à se décomposer en perdant non seulement de l'acide chlorhydrique, mais un peu d'azote et d'eau. La matière reprise par l'eau acidulée à l'acide chlorhydrique, puis évaporée avec du chlorure de potassium, donne en effet du chlorure complexe mélangé d'un peu de sesquichlorure double $Ru^2Cl^6, 4KCl$.

La solution chlorhydrique du chlorhydrate évaporée à l'étuve avec un chlorure métallique dépose des cristaux du chlorure double correspondant.

Les actions de la potasse, de l'ammoniaque, de l'azotite de potassium sur ce chlorhydrate, sont identiques aux actions des mêmes réactifs sur le chlorure complexe.

Analyse. — La composition du chlorhydrate chauffé vers 110° correspond à la formule $Ru^2H^2AzOCl^3, 2HCl$, ainsi que le montre l'analyse suivante :

I. $0^{gr},6948$ de matière ont donné, par réduction dans l'hydrogène, un résidu de $0^{gr},3389$ de ruthénium ; les eaux de lavage des tubes à réduction et à absorption ont donné $1^{gr},1868$ de chlorure d'argent contenant $0^{gr},2936$ de chlore.

		Calculé.	Trouvé.
2 Ru......	202,8	48,95	48,78
5 Cl......	177,5	42,84	42,25

IX. — *Chlorhydrate d'hydrure de ruthénium nitrosé et chlorure d'ammonium.*

Ce sel double ammonique s'obtient facilement en évaporant avec du chlorure d'ammonium une solution chlorhydrique du chlorhydrate précédent.

On pourrait encore utiliser, comme on l'a vu plus haut, la décomposition du sel double potassique par l'eau, en évaporant simplement à l'étuve une solution étendue de ce dernier, après l'avoir additionnée d'une forte proportion de chlorure d'ammonium.

Les cristaux obtenus par l'un ou l'autre de ces deux procédés sont identiques, comme aspect extérieur (couleur et forme), avec ceux du sel double potassique. Les propriétés de ces deux sels doubles présentent également les plus grandes analogies ; les seules différences sont celles qui existent entre le chlorure d'ammonium et le chlorure de potassium, c'est-à-dire que, dans la décomposition du sel ammonique par la chaleur, il se forme un sublimé de chlorure d'ammonium ; dans sa réduction par l'hydrogène, le résidu solide est du ruthénium pur ; et enfin l'action de la potasse produit un dégagement de gaz ammoniac.

Analyse. — Les cristaux du sel double ammonique sont anhydres, comme ceux du sel double potassique ; chauffés à l'étuve vers 120°, ils ne subissent en effet aucune perte de poids sensible. Leur composition est alors représentée par la formule $Ru^2H^2AzOCl^3, 2HCl, 3AzH^4Cl$, ainsi qu'il résulte des analyses suivantes :

I. $0^{gr},9218$ de matière ont donné, après réduction par l'hydrogène, un résidu de $0^{gr},3235$ de ruthénium pur ; les eaux de lavage des tubes à absorption et du tube à réduction ont donné un précipité de $1^{gr},8228$ de chlorure d'argent contenant $0^{gr},4509$ de chlore.

II. $1^{gr},1285$ de matière ont donné, après réduction par l'hydrogène, $0^{gr},3969$ de ruthénium pur ; les eaux de lavage des tubes

à absorption et du tube à réduction ont donné un précipité de $2^{gr},2217$ de chlorure d'argent contenant $0^{gr},5496$ de chlore.

III. $1^{gr},8756$ de matière ont dégagé, sous l'action de la potasse bouillante, $0^{gr},163$ de gaz ammoniac.

			Trouvé.		
		Calculé.	I	II	III
2 Ru...	202,8	35,28	35,09	35,17	»
8 Cl....	284	49,41	48,9	48,7	»
$3AzH^4$..	54	9,39	»	»	9,22

X. — *Chlorhydrate d'hydrure de ruthénium nitrosé et chlorure de sodium.*

Lorsqu'on essaie de préparer ce corps par le procédé général, c'est-à-dire en évaporant la solution chlorhydrique du chlorhydrate $Ru^2H^2AzOCl^3, 2HCl$ avec du chlorure de sodium, on obtient une masse sirupeuse, déliquescente, qu'il est impossible de faire cristalliser, et que je n'ai pas analysée; elle doit contenir vraisemblablement un chlorure double de sodium et d'hydrure de ruthénium nitrosé, très soluble dans l'eau et dans une solution de chlorure de sodium, et très déliquescent. Il y a lieu de rapprocher ce résultat de celui qu'on obtient lorsqu'on essaie de faire cristalliser le sesquichlorure double de ruthénium et de sodium $Ru^2Cl^6, 4NaCl$ ([1]).

XI. — *Chlorhydrate d'hydrure de ruthénium nitrosé et chlorure d'argent.*

La préparation de ce sel double présente une certaine difficulté; il en est de même, d'ailleurs, des préparations de tous les sels haloïdes doubles de ruthénium et d'argent; le procédé général qui consiste à évaporer le chlorure de ruthénium avec le chlorure du second métal est en effet inapplicable par suite de l'insolubilité du chlorure d'argent.

Il est impossible, d'autre part, de remplacer, dans cette

([1]) JOLY, *Ruthénium* (*Encyclopédie chimique*, p. 164).

préparation, le chlorure d'argent par le nitrate d'argent; on a vu, en effet, que l'action du nitrate d'argent sur le chlorhydrate d'hydrure de ruthénium nitrosé donne une laque colorée, de composition variable, qui ne peut pas être considérée comme un sel double de ruthénium et d'argent.

L'action de la solution ammoniacale de chlorure d'argent sur le chlorhydrate d'hydrure de ruthénium nitrosé ne donne pas un meilleur résultat; à froid, elle ne donne pas de précipité; à chaud, l'ammoniaque détruit le chlorhydrate d'hydrure de ruthénium nitrosé [1].

L'action de l'acide chlorhydrique concentré sur l'azotite double de ruthénium et d'argent $Ru^2H^2(AzO^2)^4, 3AzO^2Ag$ qui sera décrit plus loin, m'a donné un corps que je n'ai pas analysé, ne l'ayant obtenu qu'en très petite quantité, mais qui paraît bien être le sel double d'argent cherché. Le précipité d'azotite double $Ru^2H^2(AzO^2)^4, 3AzO^2Ag$ traité à froid par un excès d'acide chlorhydrique concentré se dissout en donnant une liqueur orangée tout à fait limpide, sans dégagement sensible de vapeurs nitreuses; en portant cette liqueur à l'ébullition, les vapeurs nitreuses se dégagent abondamment et le liquide prend de plus en plus la couleur rouge brun du chlorhydrate d'hydrure de ruthénium nitrosé; lorsque le dégagement de vapeurs nitreuses est terminé, si l'on évapore la liqueur à l'étuve, on obtient un dépôt cristallin; ces cristaux sont identiques, comme aspect extérieur, avec ceux des chlorures doubles potassique et ammonique décrits plus haut; ils sont solubles dans l'acide chlorhydrique concentré, surtout à chaud, et

---

[1] Cette méthode m'avait permis, dans des recherches antérieures (*Bull. Soc. chim.*, p. 1092; 1895) de préparer un sel double de ruthénium et d'argent; la solution du chlorure double nitrosé ordinaire $RuAzOCl^3, 2KCl$, traitée à froid par une solution ammoniacale de chlorure d'argent, donne immédiatement un précipité cristallin du composé $RuAzOCl^3, 2AgCl, AzH^3$.

cette solution, faite avec des cristaux purs et débarrassés de toute trace du liquide dans lequel ils se sont déposés, est décomposée par l'eau avec précipitation de chlorure d'argent.

Cette dernière propriété montre que le composé considéré est un sel double de ruthénium et d'argent; d'autre part, l'analogie entre ces cristaux et ceux des chlorures doubles potassique et ammonique, ainsi que l'analogie des modes de préparation (¹) conduisent à penser que ce composé est bien le sel double $Ru^2H^2AzOCl^3, 2HCl, 3AgCl$.

XII. — *Dérivé ammoniacal du chlorhydrate d'hydrure de ruthénium nitrosé.*

La préparation de ce corps a été décrite dans l'étude de l'action de l'ammoniaque sur le chlorure complexe de potassium et d'hydrure de ruthénium nitrosé (²). On peut l'obtenir de même par l'action de l'ammoniaque sur l'un quelconque des chlorures complexes précédemment décrits.

Par évaporation à l'étuve de sa dissolution dans l'eau, il se dépose, sous forme d'une poudre cristalline jaune orangé clair; ces cristaux, examinés au microscope, sont très brillants et agissent énergiquement sur la lumière polarisée.

Il se dissout très lentement dans l'eau froide, ce qui permet de le séparer facilement du chlorure de potassium; il se dissout beaucoup plus rapidement à chaud; une solution concentrée, additionnée de quelques gouttes d'acide chlorhydrique ou d'une solution d'un chlorure alcalin, laisse immédiatement déposer ce dérivé ammoniacal pur; il est alors en poudre fine et a une couleur jaune pâle.

(¹) *Voir* p. 329.
(²) *Voir* p. 338.

La solution dans l'eau est neutre au tournesol, et est stable à toute température. Portée à l'ébullition avec un alcali, elle dégage l'ammoniaque qu'elle contient et il se dépose un précipité de l'hydrate $Ru^2H^2AzO(OH)^3$.

La solution étendue et tiède, acidulée par quelques gouttes d'acide azotique, puis additionnée de nitrate d'argent, donne un précipité blanc qui est du chlorure d'argent pur; le chlore est ainsi précipité *complètement* tandis que le ruthénium reste *en totalité* dans la liqueur; cette liqueur, évaporée à l'étuve, dépose une poudre cristalline d'un azotate ammoniacal. On a vu plus haut l'importance de cette propriété pour le dosage du chlore, soit dans le dérivé ammoniacal lui-même, soit dans l'un quelconque des chlorures complexes dont il dérive ([1]).

Ce dérivé ammoniacal possède des propriétés réductrices identiques à celles du chlorhydrate d'hydrure de ruthénium nitrosé.

Analyse. — La composition de la matière chauffée à 110° correspond à la formule $Ru^2H^2AzO(AzH^3)^6Cl^3, 2HCl$, ainsi que le montrent les analyses suivantes :

I. 0gr,5844 de matière ont donné, après réduction dans l'hydrogène, un résidu de 0gr,2275 de ruthénium pur. Les eaux de lavage des tubes à absorption et du tube à réduction traitées par le nitrate d'argent ont donné un précipité de 0gr,8061 de chlorure d'argent contenant 0gr,1994 de chlore.

II. 0gr,6639 de matière ont donné, après réduction dans l'hydrogène, 0gr,2635 de ruthénium pur. Les eaux de lavage des tubes à absorption et du tube à réduction ont donné un précipité de 0gr,9104 de chlorure d'argent contenant 0gr,2252 de chlore.

III. 0gr,8541 de matière, en solution étendue et tiède, ont donné avec le nitrate d'argent un précipité de 1gr,1808 de chlorure d'argent contenant 0gr,2921 de chlore.

IV. 1gr,2367 de matière traités par une solution alcaline bouillante ont dégagé 0gr,2363 de gaz ammoniac.

([1]) *Voir* p. 315.

V. $1^{gr},4131$ de matière ont donné, dans les mêmes conditions, un dégagement de $0^{gr},2742$ de gaz ammoniac.

			Trouvé.				
		Calculé.	I.	II.	III.	IV.	V.
2 Ru........	202,8	39,28	38,9	39,7	»	»	»
5 Cl........	177,5	34,37	34,1	33,9	34,2	»	»
6 AzH^3......	102	19,75	»	»	»	19,1	19,4

XIII. — *Chlorhydrate d'hydrure de ruthénium nitrosé et bromure de potassium.*

Ce composé s'obtient en évaporant à l'étuve, avec du bromure de potassium, une solution chlorhydrique de chlorhydrate d'hydrure de ruthénium nitrosé.

On peut encore le préparer à partir du chlorure complexe de potassium et d'hydrure de ruthénium nitrosé en mettant à profit sa décomposition par l'eau; il suffit de prendre une solution chlorhydrique étendue de ce chlorure double potassique et de l'évaporer à l'étuve après l'avoir additionnée d'une assez forte proportion de bromure de potassium.

On obtient ainsi de petits cristaux bruns, brillants, agissant sur la lumière polarisée, peu solubles dans l'eau froide, ce qui permet de les séparer facilement du bromure de potassium.

Ce corps est anhydre; on peut le chauffer vers 120° sans lui faire subir de perte de poids sensible; sa composition est représentée par la formule $Ru^2H^4AzOCl^5Br^3K^3$, ainsi qu'il résulte des analyses suivantes :

I. $0^{gr},6383$ de matière ont donné, après réduction dans l'hydrogène, un résidu de $0^{gr},1681$ de ruthénium et de $0^{gr},2893$ de bromure de potassium contenant $0^{gr},0948$ de potassium. Les eaux de lavage des tubes à absorption ont donné, avec le nitrate d'argent, un précipité de chlorure d'argent pesant $0^{gr},5756$ et contenant $0^{gr},1424$ de chlore.

II. $0^{gr},8135$ de matière ont donné, après réduction dans l'hydrogène, un résidu de $0^{gr},2112$ de ruthénium et de $0^{gr},3719$

bromure de potassium contenant $0^{gr},1219$ de potassium; le bromure de potassium, traité par le nitrate d'argent, a donné $0^{gr},5864$ de bromure d'argent contenant $0^{gr},2495$ de brome. Les eaux de lavage des tubes à absorption ont donné $0^{gr},7402$ de chlorure d'argent contenant $0^{gr},1831$ de chlore.

III. $0^{gr},9114$ de matière ont fourni, après réduction dans l'hydrogène, un résidu de $0^{gr},2372$ de ruthénium, et du bromure de potassium qui, traité par le nitrate d'argent, a donné un précipité de $0^{gr},6515$ de bromure d'argent contenant $0^{gr},2772$ de brome. Le dosage du chlore a donné $0^{gr},8364$ de chlorure d'argent contenant $0^{gr},2069$ de chlore.

			Trouvé.		
		Calculé.	I.	II.	III.
2 Ru.....	202,8	26,29	26,33	25,96	26,02
5 Cl.....	177,5	23,01	22,3	22,5	22,7
3 Br.....	240	31,11	»	30,6	30,4
3 K......	117	15,17	14,85	14,98	»

Il est à remarquer que la composition de ce corps peut être interprétée de plusieurs manières; on peut, par exemple, le considérer comme un composé de bromure de potassium et de chlorhydrate d'hydrure de ruthénium nitrosé et écrire sa formule $Ru^2H^4AzOCl^5, 3KBr$, ou encore le considérer comme un composé de chlorure de potassium et de chlorobromure d'hydrure de ruthénium nitrosé et écrire sa formule $Ru^2H^4AzOCl^2Br^3, 3KCl$. Le mode de préparation du corps et ses propriétés sont mieux représentés par la première hypothèse que par la seconde. En effet :

1° Le corps est préparé par la combinaison du bromure de potassium avec le chlorhydrate d'hydrure de ruthénium nitrosé.

2° La solution de ce corps traitée à froid par la potasse donne un précipité d'oxychlorure $Ru^2H^2AzO(OH)Cl^2$; or le chlorhydrate d'hydrure de ruthénium nitrosé possède cette même propriété, tandis que le bromhydrate ne la possède pas, comme on le verra plus loin;

3° La solution étendue de ce corps, additionnée d'un excès d'ammoniaque et portée rapidement à l'ébullition, donne le dérivé ammoniacal du chlorhydrate, et non celui du bromhydrate.

Composés bromés.

XIV. — *Bromhydrate d'hydrure de ruthénium nitrosé et bromure de potassium.*

On l'obtient en dissolvant l'hydrate $Ru^2H^2AzO(OH)^3$ dans l'acide bromhydrique étendu et évaporant la dissolution à l'étuve après l'avoir additionnée de bromure de potassium.

Il est important de ne pas employer dans cette préparation un trop grand excès d'acide bromhydrique, sinon la réaction devient plus complexe; il se forme de petites quantités d'un composé ammoniacal provenant d'une réduction par l'acide bromhydrique. On constate la présence de ce composé ammoniacal dans les eaux mères qui ont déposé les cristaux de bromhydrate. L'acide chlorhydrique qui ne possède pas les propriétés réductrices de l'acide bromhydrique ne produit pas de réaction analogue dans la préparation du chlorhydrate.

La solution de ce bromure complexe a une coloration brune avec reflets verdâtres nettement différente de la coloration brun rouge des chlorures complexes précédemment étudiés. Par évaporation de cette dissolution à l'étuve, on obtient des cristaux, rouges par transparence, d'un noir violacé par réflexion, et plus volumineux que ceux des chlorures complexes.

Ces cristaux sont beaucoup plus solubles dans l'eau que ceux du chlorure complexe correspondant. La solution, neutre à froid, devient encore acide à l'ébullition, comme dans le cas du chlorure, par suite d'une décomposition par l'eau avec mise en liberté d'hydracide.

Ce bromure complexe est décomposé par la chaleur avec dégagement de brome, d'acide bromhydrique, de vapeur d'eau, d'azote et de *traces* de bromure d'ammonium; la production de ce dernier (qui n'a pas son analogue dans la décomposition du chlorhydrate) s'explique encore par les propriétés réductrices de l'acide bromhydrique.

La potasse n'a pas d'action à froid sur la solution du bromure complexe, et ne produit pas de précipité d'oxybromure correspondant à l'oxychlorure précédemment étudié ([1]). A l'ébullition il se produit un précipité d'hydrate $Ru^2H^2AzO(OH)^3$ sans dégagement de gaz ammoniac; cet hydrate, dissous dans l'acide chlorhydrique, donne par évaporation avec du chlorure de potassium le chlorure complexe $Ru^2H^2AzOCl^3, 2HCl, 3KCl$ pur.

L'action de l'ammoniaque est identique à celle qui a été décrite pour le chlorure complexe; il se produit un dérivé ammoniacal $Ru^2H^2AzOBr^3, 6AzH^3, 2HBr$ qui correspond au dérivé ammoniacal du chlorhydrate.

Analyse. — Les cristaux de ce bromure complexe sont anhydres; en effet, chauffés vers 120°, ils ne subissent pas de perte de poids; leur composition est représentée par la formule $Ru^2H^2AzOBr^3, 2HBr, 3KBr$, qui correspond exactement à celle du chlorure complexe. Cette composition résulte des analyses suivantes :

I. $0^{gr},5651$ de matière ont donné, après réduction dans l'hydrogène, un résidu contenant $0^{gr},1166$ de ruthénium et $0^{gr},1987$ de bromure de potassium; ce bromure de potassium dissous et ajouté aux eaux de lavage des tubes à absorption et du tube à réduction a donné $0^{gr},8357$ de bromure d'argent, contenant $0^{gr},3556$ de brome.

II. $0^{gr},7856$ de matière ont donné, après réduction dans l'hydrogène, $0^{gr},1591$ de ruthénium et $0^{gr},2792$ de bromure de potassium; ce bromure dissous et ajouté aux eaux de lavage des tubes

([1]) *Voir* p. 348.

à absorption et du tube à réduction a donné 1gr,1748 de bromure d'argent contenant 0gr,4999 de brome.

		Calculé.	Trouvé. I.	Trouvé. II.
2Ru	202,8	20,40	20,63	20,25
8Br..........	640	64,40	62,9	63,6
3K...........	117	11,77	11,52	11,64

XV. — *Dérivé ammoniacal du bromhydrate d'hydrure de ruthénium nitrosé.*

Ce composé s'obtient, comme il vient d'être dit, en additionnant d'un grand excès d'ammoniaque une solution étendue et froide de bromure complexe de potassium et d'hydrure de ruthénium nitrosé, et portant rapidement à l'ébullition.

Les propriétés sont complètement analogues à celles du dérivé ammoniacal du chlorhydrate. Sa composition est représentée par la formule $Ru^2 H^2 AzO (Az H^3)^6 Br^3, 2 H Br$ ainsi que le montrent les analyses suivantes :

I. 0gr,4237 de matière ont donné, après réduction dans l'hydrogène, 0gr,1153 de ruthénium pur; les eaux de lavage des tubes à absorption et du tube à réduction ont donné avec le nitrate d'argent, un précipité de 0gr,530, de bromure d'argent contenant 0gr,2255 de brome.

II. 1gr,2091 de matière portés à l'ébullition avec un excès d'alcali ont donné un dégagement de 0gr,1596 de gaz ammoniac.

		Calculé.	Trouvé. I.	Trouvé. II.
2Ru.........	202,8	27,45	27,21	»
5Br..........	400	54,14	53,2	»
$6AzH^3$.......	102	13,80	»	13,2

Composés iodés.

Lorsqu'on dissout l'hydrate $Ru^2 H^2 AzO (OH)^3$ dans l'acide iodhydrique étendu on obtient une liqueur rouge

brun foncé; cette liqueur est instable; chauffée à l'étuve, soit seule, soit additionnée d'iodure de potassium, elle donne au bout de peu de temps un précipité brun foncé amorphe, soluble dans un grand excès d'acide iodhydrique; c'est vraisemblablement un oxyiodure provenant de la décomposition de l'iodure par l'eau; je n'ai pas réussi à obtenir des iodures complexes cristallisés correspondant aux chlorures et bromures précédemment décrits.

Il y a lieu de comparer ce résultat à celui qu'on obtient lorsqu'on essaye de préparer le sesquiiodure de ruthénium Ru^2I^6 ou les sesquiiodures doubles $Ru^2I^6, 4KI$ (¹), etc.

Azotites complexes.

Il n'a été isolé jusqu'ici que deux azotites doubles de ruthénium et de potassium (²); ils ont pour formules $Ru^2(AzO^2)^6, 4AzO^2K$ et $Ru^2O(AzO^2)^4, 8AzO^2K$, et sont en relation très étroite avec le chlorure double nitrosé ordinaire $RuAzOCl^3, 2KCl$; en effet ils se produisent tous deux par l'action d'un excès d'azotite de potassium sur le chlorure double nitrosé ordinaire, et inversement ils sont ramenés par l'action de l'acide chlorhydrique à l'état de chlorure double nitrosé ordinaire.

D'autre part, l'action d'un excès d'azotite de potassium sur le sesquichlorure double $Ru^2Cl^6, 4KCl$ donne encore les mêmes azotites doubles; ces derniers sont donc en somme les seuls qui se forment dans l'action de l'azotite de potassium sur tous les sels haloïdes de ruthénium connus jusqu'ici.

Il était intéressant de chercher si cette même action de l'azotite de potassium sur les composés haloïdes qui viennent d'être décrits conduirait aussi aux mêmes azotites

(¹) JOLY, *Ruthénium* (*Encyclopédie chimique*, p. 165).
(²) JOLY et VÈZES, *Comptes rendus*, t. CIX, p. 667. — JOLY et LEIDIÉ, *Comptes rendus*, t. CXVIII, p. 468.

doubles, ou si au contraire elle donnerait naissance à un nouvel azotite double contenant encore de l'hydrogène comme les sels haloïdes complexes servant de point de départ.

C'est cette dernière hypothèse qui a été confirmée par l'expérience, comme on l'a vu plus haut (¹), et on a vu également les conséquences importantes qui s'en déduisent pour l'interprétation de la constitution de tous les sels complexes précédemment étudiés.

XVI. — *Azotite complexe d'hydrure de ruthénium et de potassium* (²).

Pour préparer ce composé on traite une solution étendue et tiède du chlorure complexe de potassium et d'hydrure de ruthénium nitrosé, légèrement acidulée à l'acide chlorhydrique, par de petites portions successives d'azotite de potassium, jusqu'à ce que tout dégagement de vapeurs rutilantes ait cessé; la liqueur, d'abord rouge brun, est alors jaune orangé; après une concentration convenable à l'étuve, elle dépose par refroidissement de beaux cristaux jaune orangé d'azotite complexe qui ont la forme d'aiguilles allongées pouvant atteindre un demi-centimètre.

Ces cristaux sont très solubles dans l'eau, surtout à chaud; leur solution, très stable à la température ordinaire, ne commence à se décomposer qu'après une assez longue ébullition, ce qui permet de les purifier facilement par cristallisations successives.

Chauffés vers 110°, ces cristaux perdent leur eau de cristallisation, mais sans subir la moindre trace de décomposition; ce n'est qu'à une température peu inférieure à 360° qu'ils commencent à se décomposer en dégageant de

(¹) *Voir* p. 340.
(²) BRIZARD, *Comptes rendus*, t. CXXIX, p. 216.



la vapeur d'eau, de l'azote et du bioxyde d'azote et laissant comme résidu un mélange d'azotite de potassium et d'une matière solide noire qui contient tout le ruthénium.

La solution d'azotite complexe, additionnée d'un excès d'ammoniaque, ne paraît subir aucune action, ni à froid, ni à chaud (¹).

L'action de l'acide chlorhydrique (²) sur la solution de l'azotite complexe présente un certain intérêt dû à ce qu'elle reproduit le chlorure complexe qui a servi de point de départ pour la préparation de l'azotite, tandis que cette même action de l'acide chlorhydrique sur les deux azotites jusqu'ici connus donne le chlorure double nitrosé ordinaire. Cette réaction, lente à froid, plus rapide à l'ébullition, se fait avec un dégagement abondant de vapeurs nitreuses et peut être formulée :

$$\begin{aligned} &Ru^2H^2(AzO^2)^4, 3AzO^2K + 8HCl \\ &\quad = Ru^2H^2AzOCl^3, 2HCl, 3KCl + 2AzO + 4AzO^2 + 3H^2O. \end{aligned}$$

Toutefois, comme on l'a vu précédemment (²), le chlorure complexe ainsi obtenu n'est pas pur; il contient toujours un peu de sesquichlorure double $Ru^2Cl^6, 4KCl$ dont la formation est due vraisemblablement à une destruction partielle du groupe hydrure de ruthénium par les vapeurs nitreuses; cette manière de voir est confirmée par ce fait que, si l'on effectue la réaction précédente en présence d'une proportion de chlorure d'ammonium suffisante pour détruire les vapeurs nitreuses, le chlorure complexe obtenu est exempt de toute trace de sesquichlorure double;

(¹) Il était intéressant d'étudier cette action et de voir si elle donnerait naissance à un azotite de ruthénosamine analogue à l'azotite de platosamine qui se produit dans l'action de l'ammoniaque sur le platonitrite de potassium.

(²) *Voir* p. 330.

la réaction peut alors être formulée :

$$3[Ru^2H^2(AzO^2)^4, 3AzO^2K] + 20AzH^4Cl + 4HCl$$
$$= 3[Ru^2H^2AzOCl^3, 2HCl, 3KCl] + 38Az + 39H^2O.$$

Une solution d'azotite complexe potassique traitée par le nitrate d'argent donne, à froid, un précipité amorphe jaune chamois ; c'est l'azotite double d'argent correspondant qui va être étudié plus loin.

Analyse. — Les cristaux d'azotite complexe ont pour formule $Ru^2H^2(AzO^2)^4$, $3AzO^2K$, $4H^2O$, comme le montrent les analyses suivantes :

I. $0^{gr},7269$ de matière, après avoir perdu $0^{gr},0712$ par dessiccation à 110°, ont donné par réduction dans l'hydrogène un résidu contenant du ruthénium et de la potasse plus ou moins carbonatée; ce résidu contenait $0^{gr},2052$ de ruthénium; l'eau de lavage, additionnée d'acide chlorhydrique, puis évaporée à sec, a donné $0^{gr},2275$ de chlorure de potassium contenant $0^{gr},1191$ de potassium.

II. $0^{gr},8951$ de matière ont donné de même $0^{gr},0886$ de vapeur d'eau, $0^{gr},2524$ de ruthénium et $0^{gr},2789$ de chlorure de potassium contenant $0^{gr},1460$ de potassium.

III. $0^{gr},5267$ de matière, par calcination avec de l'acide tungstique et du cuivre, ont donné $57^{cc},22$ d'azote à 0° et 760^{mm}.

IV. $0^{gr},4958$ de matière ont donné de même $53^{cc},98$ d'azote.

V. $1^{gr},6210$ de matière ont donné, par calcination après dessiccation à 110°, $0^{gr},0569$ de vapeur d'eau.

			Trouvé.				
		Calculé.	I.	II.	III.	IV.	V.
2Ru......	202,8	28,33	28,24	28,19	»	»	»
2H.......	2	0,28	»	»	»	»	0,39
7Az......	98	13,69	»	»	13,58	13,61	»
3K.......	117	16,34	16,38	16,29	»	»	»
$4H^2O$....	72	10,06	9,8	9,9	»	»	»

XVII. — *Azotite complexe d'hydrure de ruthénium et d'argent.*

Ce corps s'obtient, comme on vient de le voir, en traitant une solution moyennement étendue et froide

de l'azotite double potassique par l'azotate d'argent.

C'est un précipité jaune chamois, peu soluble dans l'eau froide, et qu'il est facile, pour cette raison, de purifier par des lavages successifs.

Ce corps présente un certain intérêt, car il permet de préparer, d'abord tous les autres azotites doubles de la même série, et, en outre, comme on l'a vu plus haut, le chlorure double d'argent et d'hydrure de ruthénium nitrosé.

En effet, une solution d'un chlorure métallique quelconque le décompose immédiatement à froid, en donnant l'azotite double de ce métal qui reste en dissolution, et précipitant l'argent à l'état de chlorure; avec une solution de chlorure d'ammonium, par exemple, on a la réaction

$$Ru^2H^2(AzO^2)^4, 3AzO^2Ag + 3AzH^4Cl$$
$$= Ru^2H^2(AzO^2)^4, 3AzO^2(AzH^4) + 3AgCl.$$

La solution, séparée du chlorure d'argent, et convenablement évaporée, dépose par refroidissement des cristaux d'azotite double ammonique pur, identiques comme forme et comme couleur aux cristaux de l'azotite double potassique.

D'autre part, nous avons vu plus haut (¹) que l'azotite double argentique, traité par l'acide chlorhydrique concentré à l'ébullition, donne un corps qui paraît être le chlorure double argentique $Ru^2H^2AzOCl^8$, 2HCl, 3AgCl.

Analyse. — La matière séchée à froid sur du papier à filtre a pour formule $Ru^2H^2(AzO^2)^4$, $3AzO^2Ag$, $2H^2O$, ainsi que le montrent les analyses suivantes :

I. $0^{gr},4328$ de matière, après avoir perdu $0^{gr},0177$ par dessiccation à 100°, ont donné par réduction dans l'hydrogène un résidu de $0^{gr},2557$ de ruthénium et d'argent.

(¹) *Voir* p. 356.

II. $0^{gr},6218$ de matière ont donné de même $0^{gr},0244$ de vapeur d'eau et $0^{gr},3684$ de ruthénium et d'argent.

		Calculé.	Trouvé. I.	Trouvé. II.
$2Ru + 3Ag$....	526,8	59,41	59,08	59,24
$2H^2O$.........	36	4,06	4,09	3,92

CHAPITRE III.

COMPOSÉS DE L'OSMIUM.

1. — *Osmiamates.*

Fritzsche et Struve avaient décrit (1) en 1847 les sels d'un composé de l'osmium contenant de l'azote et de l'oxygène, auxquels ils ont donné le nom d'*acide osmiamique*. L'analyse de l'osmiamate de potassium les avait conduits à lui assigner la formule $Os^2Az^2O^5K^2$.

Gerhardt (2) fit remarquer que la formule de Fritzsche et Struve est incompatible avec les conditions de la préparation de l'osmiamate; en effet, ce dernier étant le seul produit de la réaction, elle devait être formulée :

$$2OsO^4 + 2KOH + 2AzH^3 = Os^2Az^2O^5K^2 + 4H^2O + O.$$

On devrait donc observer un dégagement d'oxygène; or, l'expérience montre que la réaction n'est accompagnée d'aucun dégagement gazeux.

En 1891, M. Joly (3) reprit l'étude de l'osmiamate de potassium; il vérifia les conditions de sa préparation et étudia les produits de sa décomposition par la chaleur; les résultats obtenus confirmèrent l'opinion de Gerhardt et conduisirent M. Joly à penser que la formule de l'osmiamate de potassium doit être écrite $OsAzO^3K$. L'acide

(1) *Bulletin de l'Acad. de Saint-Pétersbourg*, t. VI, p. 81.
(2) GERHARDT, *Journal de Pharmacie*, 3e série, t. XII, p. 304.
(3) JOLY, *Comptes rendus*, t. CXII, p. 1442.

osmiamique aurait alors pour formule $OsAzO^3H$ et pourrait être considéré comme le premier anhydride d'un corps $OsAzO(OH)^3$ tout à fait analogue à l'hydrate de ruthénium nitrosé $RuAzO(OH)^3$. L'acide osmiamique et les osmiamates seraient ainsi des composés nitrosés de l'osmium.

L'action de l'ammoniaque sur une solution alcaline de ruthénate de potassium qui donne, comme je l'ai montré plus haut [1], un composé nitrosé du ruthénium, venait d'ailleurs à l'appui de cette interprétation.

Le dosage de l'osmium dans l'osmiamate de potassium aurait permis de lever les doutes, mais M. Joly s'était réservé de le faire ultérieurement; ce dosage présente en effet une difficulté; il est impossible d'employer le procédé ordinaire d'analyse qui consiste à réduire d'abord le composé étudié par l'hydrogène et à isoler ensuite le métal par des lavages à l'eau; dans le cas actuel, l'osmium provenant de la réduction est mélangé à l'alcali, et l'on ne peut songer à l'en séparer par l'eau, car une partie du métal passerait à l'état de peroxyde volatil.

L'interprétation de la composition des osmiamates proposée par M. Joly rendait intéressante une étude de l'action des réducteurs analogue à celle que je viens d'exposer pour les composés nitrosés du ruthénium. Mais, avant d'entreprendre cette étude, j'ai dû vérifier d'abord par une analyse complète de l'osmiamate de potassium la formule proposée par M. Joly; de plus, en raison des difficultés de cette analyse, j'ai cru devoir, dans un but de vérification, faire également l'analyse des osmiamates d'ammonium et d'argent.

1° *Osmiamate de potassium.* — J'ai préparé ce sel par le procédé indiqué par Fritzsche et Struve, c'est-à-dire par l'action de l'ammoniaque à froid sur une solution de

(1) *Voir* p. 329.

peroxyde d'osmium dans la potasse, en prenant les proportions de peroxyde d'osmium et d'ammoniaque qui correspondent à la formule

$$OsO^4 + KOH + AzH^3 = OsAzO^3K + 2H^2O.$$

On obtient ainsi un précipité cristallin jaune clair qui, lavé à l'eau froide pour enlever la potasse, puis dissous dans l'eau, donne, par évaporation, de très beaux cristaux jaunes d'osmiamate de potassium pur.

Pour y doser l'osmium, je l'ai d'abord précipité de la solution d'osmiamate à l'état de sulfure, par l'action de l'hydrogène sulfuré; il faut, pour obtenir une précipitation complète de l'osmium, ajouter de temps en temps quelques gouttes d'acide chlorhydrique, afin de détruire le sulfure alcalin, mais en ayant soin toutefois de ne pas ajouter un excès d'acide chlorhydrique qui transformerait l'osmiamate non précipité en chlorosmite $Os^2Cl^6, 6KCl$, lequel est décomposé par l'eau avec dégagement de peroxyde d'osmium; lorsque tout l'osmium est passé à l'état de sulfure, celui-ci est presque totalement précipité, mais il en reste cependant des traces en solution dans la liqueur, qui est, de ce fait, colorée en brun; pour précipiter ces dernières traces de sulfure, il suffit de rendre la liqueur acide et de la porter à l'ébullition en continuant de faire passer le courant d'hydrogène sulfuré ([1]).

Le précipité de sulfure d'osmium est ensuite séparé, lavé pour enlever le chlorure de potassium, puis séché à l'étuve et enfin réduit à haute température dans un courant d'hydrogène; le résidu solide est de l'osmium pur.

J'ai dosé le potassium en réduisant l'osmiamate par l'hydrogène, puis séparant l'alcali de l'osmium par l'eau et le transformant ensuite en chlorure de potassium.

([1]) Lecoq de Boisbaudran, *Comptes rendus*, t. XCVI, p. 1838.

J'ai ainsi obtenu les résultats suivants :

	Calculé.		Trouvé.		
	Fritzsche et Struve.	Joly.	I.	II.	III.
Os.....	67,1	65,3	65,1	65,2	»
K......	13,76	13,38	»	»	13,33

2° *Osmiamate d'ammonium.* — J'ai encore préparé ce sel par un procédé indiqué par Fritzsche et Struve et qui consiste à traiter l'osmiamate d'argent par une solution de chlorure d'ammonium ; on obtient ainsi une solution d'osmiamate d'ammonium qui, exposée dans le vide sec à la température ordinaire, dépose de très beaux cristaux jaunes. M. Dufet a étudié ces cristaux, ainsi que ceux d'osmiamate de potassium, et a constaté qu'ils sont isomorphes (¹).

L'analyse de ce sel présentait un certain intérêt, dû à ce que sa réduction dans l'hydrogène laisse un résidu d'osmium pur, ce qui permet de doser facilement ce dernier. J'ai également dosé l'ammoniaque par le procédé ordinaire.

Les résultats de ces analyses sont les suivants :

	Calculé.		Trouvé.	
	Fritzsche et Struve.	Joly.	I.	II.
Os..........	72,5	70,4	70,2	»
AzH^3........	6,4	6,2	»	6,0

3° *Osmiamate d'argent.* — Ce composé, très peu soluble dans l'eau, se dépose sous forme d'un précipité jaune quand on traite, à la température ordinaire, une solution d'osmiamate de potassium par l'azotate d'argent ; la faible solubilité de ce sel dans l'eau permet de le purifier facilement par lavage.

J'ai dosé, dans ce sel, par réduction dans l'hydrogène,

(¹) DUFET, *Bull. Soc. minér.*, t. XIV, p. 214, et t. XVIII, p. 419.

la somme osmium + argent, qui reste comme résidu solide; et j'ai dosé, d'autre part, l'argent seul en le précipitant à l'état de chlorure par l'action du chlorure de potassium sur l'osmiamate d'argent.

Ces dosages m'ont donné les résultats suivants :

	Calculé.		Trouvé.	
	Fritzsche et Struve.	Joly.	I.	II.
Os + Ag.....	84,6	82,7	82,8	»
Ag..........	30,6	29,9	»	29,8

Résultats. — Les résultats de ces analyses présentent donc, en somme, une concordance très satisfaisante avec ceux qui se déduisent, par le calcul, de la formule proposée par M. Joly, et, si l'on ajoute à cette concordance dans les résultats la variété des composés analysés et des procédés de dosage employés, on peut considérer la formule de M. Joly comme bien vérifiée par l'expérience. La composition de l'acide osmiamique est donc bien représentée par la formule $OsAzO^3H$, et il y a lieu de considérer les osmiamates comme des composés nitrosés de l'osmium.

II. — *Réduction des osmiamates en liqueur alcaline.*

Les réducteurs dont j'ai étudié les actions sur les osmiamates sont, comme pour les composés nitrosés du ruthénium : l'aldéhyde formique en liqueur alcaline; le chlorure ferreux et le chlorure stanneux en liqueur acide. Je vais décrire successivement ces différentes réductions, dans le même ordre que pour les composés du ruthénium.

Une solution d'osmiamate de potassium additionnée de potasse peut être portée à l'ébullition sans qu'il se produise la moindre action; si l'on y ajoute alors quelques gouttes d'aldéhyde formique, la liqueur noircit immédiatement et il se dépose bientôt un précipité brun foncé, gélatineux; la réduction s'effectue sans dégagement ga-

zeux; on n'observe pas, en particulier, de formation d'ammoniaque.

L'analyse de ce précipité gélatineux donne des résultats variables d'une opération à l'autre, ce qui conduit à penser que c'est un mélange. Si, d'autre part, on essaye de séparer ces différents hydrates en employant la même méthode que pour le ruthénium, c'est-à-dire en les transformant en chlorures, on observe que le précipité se dissout bien dans l'acide chlorhydrique, en donnant une liqueur brun verdâtre, mais cette liqueur évaporée, soit seule, soit avec du chlorure de potassium, ne dépose aucun composé cristallisé.

Cette absence complète de composés cristallisés m'a empêché de déterminer la composition du ou des produits de la réduction. J'ai seulement observé les faits suivants : 1° la liqueur brun verdâtre provenant de la solution du précipité dans l'acide chlorhydrique possède la propriété, remarquable pour un composé de l'osmium, de pouvoir être portée et maintenue à l'ébullition sans se décomposer et sans dégager de peroxyde d'osmium; 2° le précipité d'hydrate, soigneusement lavé, puis séché à l'étuve et réduit dans un courant d'hydrogène, donne un dégagement abondant de gaz ammoniac, ce qui montre que le produit de la réduction est encore un composé azoté de l'osmium; la formation de ce composé dans une liqueur alcaline bouillante permet d'ailleurs d'affirmer que l'azote ne s'y trouve pas à l'état d'azote ammoniacal; peut-être s'y trouve-t-il, comme dans l'osmiamate, à l'état de groupe oxygéné, mais il est impossible de le vérifier comme on l'a fait dans le cas du ruthénium par une calcination du composé, car la présence de l'osmium empêche la production de vapeurs nitreuses dans cette décomposition; on observe en effet seulement un dégagement de peroxyde d'osmium, d'azote et de vapeur d'eau.

III. — *Réduction en liqueur acide.*

1° *Réduction par le chlorure stanneux.* — Une solution d'osmiamate de potassium traitée par l'acide chlorhydrique prend immédiatement une teinte rouge due à la formation de sesquichlorure double $Os^2Cl^6, 6KCl$; en même temps, il se produit d'abondantes vapeurs de peroxyde d'osmium.

Si, au lieu d'acide chlorhydrique, on prend une solution chlorhydrique de chlorure stanneux, la réaction est toute différente; il se fait une réduction, sans dégagement gazeux, de laquelle il résulte une liqueur rouge brun qui peut être portée à l'ébullition sans dégager de peroxyde d'osmium.

Cette liqueur brune évaporée à l'étuve devient sirupeuse et dépose des cristaux jaunes, allongés, différents de tous les composés connus de l'osmium. Le liquide sirupeux, constitué en grande partie par du chlorure d'étain, étant décanté, on dissout dans une petite quantité d'eau acidulée à l'acide chlorhydrique les cristaux jaunes, qui sont formés par un sel double d'osmium et d'étain; cette solution, additionnée d'un excès de chlorure de potassium, laisse déposer immédiatement de petits cristaux brun marron; c'est le sel double de potassium correspondant au sel double d'étain obtenu dans la première partie de l'opération.

De même que dans le cas du ruthénium, j'ai étudié de préférence ce sel double de potassium dont la solubilité dans l'eau, relativement faible, rend la purification plus facile. Examiné au microscope, il se présente sous la forme de petits octaèdres très brillants, jaune foncé, agissant énergiquement sur la lumière polarisée; l'analyse montre que la composition de ce corps est représentée par la formule $OsAzH^2Cl^3, 2KCl$, qui conduit à lui donner le nom de *chlorosmiate amidé de potassium*.

La réduction de l'osmiamate par le chlorure stanneux consiste donc simplement en une transformation de tout le nitrosyle AzO en un groupe AzH^2 qui reste lié à l'osmium, sans que le type OsX^4 de la molécule soit modifié. Cette réaction peut être formulée (abstraction faite du potassium) :

$$OsAzO(OH)^3 + 2\,SnCl^2 + 7\,HCl$$
$$= OsAzH^2Cl^3 + 2\,SnCl^4 + 4\,H^2O.$$

Lorsque, dans l'opération précédente, on emploie un grand excès de chlorure stanneux, on obtient encore une liqueur rouge brun, mais elle est incristallisable, même après addition de chlorure de potassium ; pour cette raison, je n'ai pas analysé le produit formé ; j'ai seulement constaté que la liqueur portée à l'ébullition avec un excès de potasse donne un dégagement de gaz ammoniac.

2° *Réduction par le chlorure ferreux.* — La solution tiède et jaune clair de l'osmiamate de potassium traitée par une solution chlorhydrique de chlorure ferreux donne, comme dans le cas précédent, une liqueur rouge brun, sans dégagement de gaz et sans formation de peroxyde d'osmium. Mais la liqueur ainsi préparée, évaporée, soit seule, soit avec du chlorure de potassium, ne donne pas de composé cristallisé, ce qui m'a empêché d'analyser le produit de réduction obtenu.

J'ai constaté seulement que la solution contenant les produits de la réduction, portée à l'ébullition avec un excès de potasse, ne dégage pas de gaz ammoniac, tandis que le précipité obtenu, lavé et séché à l'étuve, en dégage une quantité très notable par réduction dans un courant d'hydrogène, d'où il résulte que le produit de réduction est encore un composé azoté, mais non ammoniacal, de l'osmium ; mais, comme précédemment, il est impossible de vérifier par une calcination à l'air si c'est un composé nitrosé.

IV. — *Chlorosmiate amidé de potassium.*

Comme on l'a vu plus haut, on l'obtient en réduisant vers 60° une solution d'osmiamate de potassium par une solution chlorhydrique de chlorure stanneux; c'est une poudre brun marron qui, examinée au microscope, se montre formée de petits cristaux très brillants agissant sur la lumière polarisée.

Chauffés vers 110°, ces cristaux ne subissent aucune perte de poids; ils sont donc anhydres. Calcinés à l'air, ils se décomposent en donnant de l'acide chlorhydrique, des vapeurs de peroxyde d'osmium et des fumées de chlorure d'ammonium.

Ils se dissolvent assez lentement dans l'eau à la température ordinaire en donnant une liqueur brun verdâtre. Ils sont presque insolubles dans une solution concentrée de chlorure de potassium.

La solution aqueuse est assez peu stable, comme celles de tous les composés de l'osmium; même à froid, elle prend au bout de quelques jours une teinte violet foncé, puis laisse déposer un précipité de même couleur; aussi les cristaux obtenus par évaporation de la dissolution ont-ils toujours une teinte brun foncé due à un commencement de décomposition. Il est à remarquer cependant que cette décomposition s'effectue sans dégager la moindre trace de peroxyde d'osmium. La présence de petites quantités d'acide chlorhydrique ou de chlorure de potassium augmente la stabilité de cette solution.

L'insolubilité presque complète du chlorosmiate amidé dans une solution concentrée de chlorure de potassium permet de le séparer rapidement de sa solution aqueuse, à l'état d'une poudre cristalline brillante, et de l'obtenir ainsi tout à fait pur.

Il est insoluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, la benzine, l'acétone.

La solution aqueuse chauffée avec de la potasse donne un dégagement très notable de gaz ammoniac; il se dépose un précipité noir violacé soluble dans l'acide chlorhydrique, et cette solution, de couleur violette, est incristallisable, même après addition de chlorure de potassium.

Le chlorosmiate amidé de potassium est soluble dans l'acide chlorhydrique concentré; cette solution, évaporée à l'étuve, dépose une poudre cristalline rouge vif; c'est, comme on le verra plus loin, un chlorhydrate du chlorosmiate amidé ayant pour formule $OsAzH^2Cl^3, 2KCl, HCl$.

Propriétés réductrices. — Le chlorosmiate amidé est un corps réducteur. Il réduit immédiatement à froid le permanganate de potassium, soit en liqueur acide, soit en liqueur alcaline. Il réduit également à froid le chlorure mercurique en donnant d'abord un précipité gris qui noircit rapidement.

Les sels cuivriques sont réduits à l'état de sels cuivreux; la liqueur de Fehling donne à chaud le précipité d'oxyde cuivreux.

L'azotate d'argent ammoniacal donne le précipité gris d'argent caractéristique.

Analyse. — La composition du chlorosmiate amidé de potassium, représentée par la formule $OsAzH^2Cl^3, 2KCl$, résulte des analyses suivantes, effectuées sur une matière séchée à l'étuve à 110° :

I. $0^{gr},5442$ de matière ont donné, après réduction dans l'hydrogène, $0^{gr},3974$ d'un mélange d'osmium et de chlorure de potassium; ce mélange contenait $0^{gr},1729$ de chlorure de potassium; celui-ci, dissous et ajouté aux eaux de lavage des tubes à réduction et à absorption, a donné avec le nitrate d'argent un précipité de $0^{gr},8349$ de chlorure d'argent.

II. $0^{gr},6437$ de matière ont donné de même $0^{gr},4723$ d'un mélange d'osmium et de chlorure de potassium, contenant $0^{gr},2078$ de chlorure de potassium; celui-ci, ajouté aux eaux de lavage des tubes à réduction et à absorption, a donné $0^{gr},9945$ de chlorure d'argent.

III. $0^{gr},5840$ de matière ont donné de même $0^{gr},4272$ de mélange d'osmium et de chlorure de potassium, $0^{gr},1869$ de chlorure de potassium et $0^{gr},8981$ de chlorure d'argent.

IV. $2^{gr},1189$ de matière, chauffés avec de la potasse, ont dégagé $0^{gr},7767$ de gaz ammoniac.

			Trouvé.			
		Calculé.	I.	II.	III.	IV.
Os.........	190,3	41,21	41,26	41,09	41,15	»
AzH^2......	16	3,47	»	»	»	3,45
5Cl........	177,5	38,43	37,94	38,22	38,05	»
2K.........	78	16,89	16,63	16,90	16,75	»

Il est à remarquer toutefois que ces résultats d'analyses concordent également avec la formule $Os^2(AzH^3)^2Cl^6, 4KCl$.

Cette formule ne diffère, en effet, que par un atome d'hydrogène en plus par atome d'osmium; mais le degré de précision obtenu dans les analyses est tout à fait insuffisant pour permettre de choisir entre les deux formules; c'est l'étude des propriétés du corps qui m'a fait adopter de préférence la première.

La seconde formule conduirait en effet à considérer le corps comme un dérivé ammoniacal du chlorosmite de potassium $Os^2Cl^6, 6KCl$. Or il présente d'abord avec tous les dérivés ammoniacaux connus des métaux du platine, cette différence essentielle de contenir un métal alcalin. D'autre part, il est impossible de l'obtenir par l'action de l'ammoniaque sur le chlorosmite. Enfin, l'action de l'acide chlorhydrique concentré en excès transforme le corps qui vient d'être étudié en chlorosmiate de potassium $OsCl^4, 2KCl$, ce qui s'exprime de la manière suivante, en admettant la première formule

$$OsAzH^2Cl^3, 2KCl + 2HCl = OsCl^4, 2KCl + AzH^4Cl,$$

et s'expliquerait difficilement avec la deuxième formule.

V. — *Chlorhydrate de chlorosmiate amidé de potassium.*

Ce composé s'obtient, comme on l'a vu plus haut, en dissolvant le chlorosmiate amidé dans l'acide chlorhydrique concentré, puis évaporant à l'étuve.

Il se présente sous forme d'une poudre cristalline rouge vif, agissant énergiquement sur la lumière polarisée, soluble dans l'acide chlorhydrique concentré, et décomposée immédiatement par l'eau, à froid, en chlorosmiate amidé et acide chlorhydrique.

Chauffé à l'étuve à 110°, il ne subit aucune perte de poids; ses cristaux sont donc anhydres, et il est tout à fait stable à cette température.

Il est transformé à chaud par l'acide chlorhydrique soit en solution concentrée, soit à l'état gazeux, en chlorosmiate de potassium $OsCl^4, 2KCl$.

Analyse. — La matière, chauffée à 110°, a une composition représentée par la formule $Os AzH^2 Cl^3, 2KCl, HCl$, ainsi que le montre l'analyse suivante :

$0^{gr},4623$ de matière ont donné, par réduction dans l'hydrogène, $0^{gr},3128$ d'un mélange d'osmium et de chlorure de potassium contenant $0^{gr},1359$ de chlorure de potassium; ce dernier, ajouté aux eaux de lavage des tubes à réduction et à absorption, a donné avec le nitrate d'argent $0^{gr},7914$ de chlorure d'argent, contenant $0^{gr},1958$ de chlore.

		Calculé.	Trouvé.
Os........	190,3	38,19	38,25
6Cl.......	213	42,75	42,34
2K........	78	15,65	15,39

Je n'ai pas poussé plus loin l'étude de la réduction des osmiamates; d'une part, le peu de stabilité des composés de l'osmium en dissolution et la faible quantité de matière que j'avais à ma disposition rendaient ces recherches beaucoup plus pénibles que celles qui étaient relatives aux composés du ruthénium; d'autre part, la constitution des produits de réduction, beaucoup moins complexe que dans le cas du ruthénium, se trouve suffisamment bien établie par l'étude des seuls composés chlorés; les résultats d'analyse sont tout à fait satisfaisants, et la nécessité d'une vérification par l'analyse des bromures, iodures, azotites, etc.,

se faisait beaucoup moins sentir que dans le cas du ruthénium.

CONCLUSIONS.

Les résultats acquis au cours de ces recherches peuvent se résumer de la façon suivante :

Composés du ruthénium.

1° L'hydrate de ruthénium nitrosé $RuAzO(OH)^3$ est réduit par l'aldéhyde formique en liqueur alcaline avec transformation *partielle* du groupe AzO en ammoniaque libre; parmi les produits de la réduction contenant du ruthénium, les seuls qui donnent, avec l'acide chlorhydrique et un chlorure alcalin, des chlorures doubles cristallisés sont l'hydrate $Ru^2(OH)^6$ déjà connu, et un hydrate inconnu jusqu'ici, dont la formule peut être écrite : $Ru^2H^2(AzO)(OH)^3, 2H^2O$.

2° Ce même hydrate peut être obtenu d'une autre manière, toute différente : par l'action de l'ammoniaque sur le ruthénate de potassium. Cette préparation présente une grande analogie avec celle de l'osmiamate de potassium par l'action de l'ammoniaque sur l'osmiate de potassium.

3° Le chlorure double de ruthénium nitrosé et de potassium $RuAzOCl^3, 2KCl$ n'est pas réduit par le chlorure ferreux en liqueur chlorhydrique.

4° Le même chlorure double est réduit par le chlorure double stanneux en liqueur chlorhydrique avec transformation *partielle* du groupe AzO en chlorure d'ammonium; les seuls produits de la réduction qui donnent, avec le chlorure de potassium, des chlorures doubles cristallisés, correspondent aux hydrates obtenus par réduction en liqueur alcaline; ce sont le sesquichlorure Ru^2Cl^6 déjà connu, et un chlorure inconnu jusqu'ici, dont la formule est $Ru^2H^4(AzO)Cl^5$.

5° J'ai étudié les propriétés de ce chlorure et montré

comment elles conduisent à le considérer comme un chlorhydrate d'*hydrure de ruthénium* nitrosé dont la formule développée serait $Ru^2 H^2 AzOCl^3, 2HCl$.

6° J'ai préparé et décrit un certain nombre de composés cristallisés, inconnus jusqu'ici, dérivant de ce chlorhydrate, contenant tous, comme lui, un groupe *hydrure de ruthénium* $Ru^2 H^2$, et ayant pour formules :

Chlorures doubles :

$Ru^2 H^2 AzOCl^3, 2HCl, 3KCl$
$Ru^2 H^2 AzOCl^3, 2HCl, 3AzH^4Cl$
$Ru^2 H^2 AzOCl^3, 2HCl, 3AgCl$

Chlorhydrate et bromure de potassium :

$Ru^2 H^2 AzOCl^3, 2HCl, 3KBr$

Dérivé ammoniacal du chlorhydrate :

$Ru^2 H^2 AzOCl^3, 2HCl, (AzH^3)^6$

Bromure double :

$Ru^2 H^2 AzOBr^3, 2HBr, 3KB$

Dérivé ammoniacal du bromhydra

$Ru^2 H^2 AzOBr^3, 2HBr, (AzH^3)$

Azotites doubles :

$Ru^2 H^2 (AzO^2)^4, 3AzO^2K, 4H^2O$
$Ru^2 H^2 (AzO^2)^4, 3AzO^2.AzH^4, 4H$
$Ru^2 H^2 (AzO^2)^4, 3AzO^2Ag, 2H^2O$

et un oxychlorure : $Ru^2 H^2 AzOOHCl^2, 2H^2O$.

7° J'ai montré qu'entre le chlorhydrate

$$Ru^2 H^2 AzOCl^3, 2HCl$$

et l'azotite correspondant $Ru^2 H^2 (AzO^2)^4$, il existe une relation très étroite, tout à fait analogue à celle qui a été mise en évidence par M. Joly entre le chlorure $RuAzOCl^3$ et l'azotite $Ru^2 (AzO^2)^6$.

8° J'ai donné quelques indications sur la préparation des chlorures doubles de ruthénium et d'argent en général, composés qu'on n'avait jamais obtenus jusqu'ici.

Composés de l'osmium.

1° J'ai préparé et analysé les osmiamates de potassium, d'ammonium et d'argent; ces analyses ont confirmé les prévisions de M. Joly sur la composition des osmiamates. M. Dufet a constaté l'isomorphisme des deux premiers.

2° L'osmiamate de potassium $OsAzOOOK$ est réduit par l'aldéhyde formique en liqueur alcaline, sans produc-

tion d'ammoniaque; je n'ai pas analysé les produits de la réduction que je n'ai pas pu transformer en composés cristallisés. J'ai constaté seulement que ces composés contiennent encore de l'azote et que cet azote n'y entre pas à l'état de groupement hydrogéné.

3° L'osmiamate de potassium est réduit par le chlorure ferreux en liqueur chlorhydrique, sans formation de chlorure d'ammonium; comme dans la réduction précédente, je n'ai pu obtenir aucun composé cristallisé; j'ai constaté encore que les produits de la réduction contiennent de l'azote et que cet azote n'y entre pas dans un groupement hydrogéné.

4° L'osmiamate est réduit par le chlorure stanneux en liqueur chlorhydrique; le groupe AzO est transformé *complètement* en un groupe AzH^2 et c'est le seul effet produit par la réduction; en effet le produit de la réduction donne, avec le chlorure de potassium, un chlorure double cristallisé : $OsAzH^2Cl^3, 2KCl$ appartenant au type OsX^4 comme l'osmiamate qui a servi de point de départ. Les propriétés de ce sel, qui était inconnu, m'ont conduit à lui donner le nom de *chlorosmiate amidé de potassium*.

5° J'ai préparé et décrit, pour la première fois, un chlorhydrate de ce chlorosmiate amidé ayant pour formule : $OsAzH^2Cl^3, 2KCl, HCl$.

RECHERCHES SUR LES COMBINAISONS DE SELS MÉTALLIQUES AVEC CERTAINES AMINES AROMATIQUES;

PAR M. DANIEL TOMBECK.

I

INTRODUCTION.

On sait que l'ammoniaque se combine aux sels haloïdes de divers métaux, tels que le zinc, le cadmium, le nickel, l'argent, le cuivre, etc., et qu'elle donne aussi, avec les

sels oxygénés de ces métaux, des composés bien définis.

Cette propriété appartient également aux amines grasses, et les sels que donnent ces dernières ont été étudiés par divers auteurs. Il était à penser que les amines aromatiques devaient se conduire d'une façon analogue : que l'aniline et ses homologues supérieurs, ainsi que leurs isomères (pyridine, etc.) qui ont, comme les amines grasses, des propriétés basiques nettement caractérisées, devaient jouir de propriétés semblables et que, en général, les nombreux corps appartenant à la série aromatique et connus sous le nom de *bases organiques*, se comporteraient de façon analogue.

Certains composés de cette espèce ont d'ailleurs été parfois rencontrés par divers savants au cours de leurs recherches. On connaît depuis longtemps les combinaisons fournies par l'aniline et les halogénés du zinc, du cadmium, du nickel, du cobalt, du manganèse, etc. Des sels provenant de l'union des toluidines et de la métaxylidine avec les composés de ces mêmes métaux ont été successivement, et à plusieurs reprises, étudiés par Lippmann et Wortmann, O. Klein, Wohl, Grœffinghoff, etc. Lang étudie l'action de la pyridine sur les sels métalliques. M. Raoul Varet décrit divers corps fournis par la pyridine et la quinoléine, sans étendre cette étude aux bases isomères de la pyridine, étude complétée dans cette voie par Gœbbels, qui forme seulement les sels doubles de plomb et de ces bases.

Certains sels oxygénés du cuivre ont été également examinés au point de vue de leur union avec l'aniline et la pyridine par Seubert et Rauter, Fœrster, etc.

J'ai pensé qu'en raison de leur parenté étroite avec l'ammoniaque, il y aurait intérêt à montrer que toutes ces bases se conduisent comme elle; et qu'elles donnent avec les sels des combinaisons présentant très souvent des formules analogues. J'ai repris, d'une façon systématique, l'étude de l'action de ces bases sur les sels métalliques;

j'ai montré, en outre, ce qui n'avait point encore été fait, que l'analogie se poursuit jusque dans la dissociation de ces composés sous l'influence de la chaleur et qu'ils se comportent comme le font les sels d'argent étudiés par Isambert et, plus tard, par M. Jarry, et aussi, comme les composés que donnent certains sels avec les dérivés de l'ammoniaque dans la série grasse, et qui ont été examinés par M. Bonnefoi.

Je diviserai l'exposé de ce travail en trois parties :

I. — Combinaison de l'aniline et de ses homologues supérieurs avec les sels de divers métaux.

II. — Étude de quelques composés formés par certains sels avec des amines ou bases de la série pyridique.

III. — Recherches sur des composés que forment les sels de cuivre avec des bases organiques et des bases pyridiques.

I.

COMBINAISON DE L'ANILINE ET DE SES HOMOLOGUES AVEC LES SELS DE DIVERS MÉTAUX.

A. — Sels haloïdes et aniline.

Les composés de l'aniline avec les sels haloïdes du zinc, du cadmium ont été étudiés depuis longtemps.

Pettenkofer, en 1844, signala l'existence d'une combinaison de chlorure de zinc avec l'aniline.

En 1863, M. Schiff, de Berne [1], avait obtenu des composés auxquels il donnait le nom de *dérivés métallaniliques* analogues, ainsi croyait-il, aux composés organo-métalliques.

M. Herm. Vohl, en 1872 [2], montra que ces composés n'avaient pas la constitution que leur avait attribuée le précédent auteur et décrivit un certain nombre de nou-

---

(1) H. Schiff, *Répertoire de Chimie pure*, t. V, p. 65; 1863.

(2) *Archiv der Pharmacie*, t. CXCVIII, p. 201.

veaux corps obtenus avec les iodures de zinc, de cadmium, de mercure avec l'aniline.

M. Destrem ([1]) combina l'aniline au chlorure cuivrique et donna la formule du sel double obtenu par l'union du corps précédent avec l'acide chlorhydrique.

M. Saglier ([2]) compléta cette étude en l'étendant aux chlorures, bromures et iodures cuivreux.

Des composés analogues ont été obtenus par MM. Lachowicz et Fr. Baudrowski ([3]) en 1889.

D'autres métaux peuvent donner des combinaisons avec l'aniline.

Les composés haloïdes du nickel et du cobalt donnent des sels bien définis étudiés par MM. Lippmann et Wortmann ([4]).

Les chlorures, bromures et iodures des métaux précédents ne sont d'ailleurs pas seuls à pouvoir se combiner à l'aniline. C'est ainsi j'ai pu obtenir un certain nombre de corps nouveaux.

1. *Chlorure de magnésium et aniline.* — Le chlorure de magnésium mis en solution aqueuse très concentrée puis étendu d'un peu d'alcool est agité avec une solution alcoolique d'aniline elle-même concentrée; on voit se produire, dans ces conditions, un précipité blanc formé de très petits cristaux d'un sel auquel on peut attribuer la formule

$$MgCl^2(C^6H^7Az)^2.$$

	Trouvé.	Calculé.
Mg	8,50	8,54
Cl	25,21	25,26
C	52,01	51,28
H	4,50	4,48
Az	9,94	10,44
	100,16	100,00

([1]) Destrem, *Bull. Soc. chim.*, t. II, p. 482; 1878.
([2]) Saglier, *Comptes rendus*, t. CVI, p. 1422.
([3]) *Mon. f. Ch.*, t. IX, p. 510 et suivantes.
([4]) *Deutsche chemische Gessellschaft*, t. XI, p. 1069; t. XII, p. 79.

Il cristallise avec 6 molécules d'eau.

On sèche le corps obtenu entre des doubles de papier buvard. Il se présente alors sous forme d'aiguilles prismatiques blanches très déliquescentes, très solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Il est indécomposable en solution dans ces liquides, par élévation de température; à l'air libre, la chaleur le détruit en chassant l'aniline, après fusion dans son eau de cristallisation. Elle brûle ensuite. La magnésie reste comme résidu ultime.

2. *Chlorure de calcium et aniline.* — On obtient le chlorure de calcium transparent et anhydre en le fondant et le maintenant longtemps au contact du chlorhydrate d'ammoniaque. Si on pile la masse obtenue en agissant rapidement pour éviter l'absorption de l'humidité et qu'on verse le chlorure dans l'aniline, on obtient, au bout d'un certain nombre de refroidissements et d'élévations de température de la masse, la transformation du sel en une gelée blanchâtre, constituée par de très petits cristaux, d'un composé d'aniline et de chlorure de calcium, répondant à la formule

$$CaCl^2(C^6H^7Az)^2.$$

	Trouvé.	Calculé.
Ca	13,40	13,47
Cl	23,88	23,90
C	48,53	48,48
H	4,67	4,71
Az	9,49	9,44
	99,97	100,00

Ce corps est constitué par de fines tablettes incolores, qui, abandonnées à l'air, attirent fortement l'humidité, laissant sur le papier une goutte huileuse. Il est décomposable par l'eau chaude ou froide qui en sépare l'aniline. L'alcool le décompose en se colorant en brun. La benzine le décompose aussi, ce qui ne permet pas de le laver au moyen de ce liquide; il faut donc, pour le sécher, employer la pression entre deux feuilles de papier buvard.

Il s'altère spontanément avec facilité abandonné à lui-même, en devenant brun. La chaleur le décompose après l'avoir fait fondre en un liquide jaune sirupeux, d'où, si l'on continue à chauffer, s'échappe l'aniline en totalité; elle brûle si la température est assez élevée.

3. *Bromure de calcium et aniline.* — Le bromure de calcium employé est préparé avec les mêmes précautions que celles prises pour le chlorure. La masse concassée est mise en présence de l'aniline; on obtient ainsi une gelée blanchâtre formée de tout petits cristaux tabulaires incolores, qu'on peut obtenir secs en enlevant l'aniline qui les baigne au moyen de papier buvard. Leur composition répond à la formule

$$CaBr^2(C^6H^7Az)^2.$$

	Trouvé.	Calculé.
Ca	13,40	13,47
Br	23,88	23,90
C	48,53	48,48
H	4,67	4,71
Az	9,49	9,44
	99,97	100,00

Ces cristaux sont très déliquescents : l'eau chaude les décompose en en séparant l'aniline qui se rassemble au fond du vase. L'alcool les dissout, mais en les détruisant, car la liqueur devient brun foncé. La benzine ne semble pas avoir d'action sur eux, ce qui permet de les laver. Spontanément ce corps s'altère à l'air libre, en attirant l'humidité et devient noir. Il y a eu réduction. La chaleur le fait fondre en un liquide brun, qui se décompose bientôt lui-même en laissant échapper l'aniline.

4. *Iodure de calcium et aniline.* — On prépare de l'iodure de calcium transparent, en le fondant et le chauffant longtemps avec un grand excès d'iodure d'ammonium. On obtient ainsi par refroidissement une substance que l'on réduit en poudre; on la verse par petites portions dans l'aniline refroidie, pour éviter l'élévation de

température qui se produit. En agitant constamment, elle se transforme en une masse gélatineuse blanche qui, examinée au microscope, est constituée par de petites tablettes carrées transparentes. On peut sécher rapidement la matière sur des plaques poreuses. On obtient ainsi un sel dans la formule est

$$CaI^2(C^6H^7Az)^2.$$

	Trouvé.	Calculé.
Ca	8,31	8,33
I	52,90	52,92
Az	30,87	30,00
C	2,96	2,92
H	5,62	5,83
	100,66	100,00

Il est très déliquescent; l'eau le décompose, et l'on voit l'aniline se rassembler au fond du vase où l'on essaye de faire la dissolution. L'alcool en sépare l'aniline. La chaleur commence par le faire fondre en une masse huileuse, d'où s'échappe bientôt l'aniline qui brûle, puis l'iodure de calcium se détruit à son tour; on voit des vapeurs d'iode se dégager. La benzine le décompose aussi, ce qui ne permet pas de le laver par ce procédé.

B. — Sels oxygénés et aniline.

Les composés oxygénés des métaux, dans leurs combinaisons avec l'aniline, ont été beaucoup moins étudiés que les sels précédents.

Schiff (1) cite une combinaison du sulfate de zinc avec l'aniline et le sulfate de cuivre a fourni le composé $SO^4Cu(C^6H^7Az)^2$ à MM. Lachowicz et Baudrowski (2). M. Denigès (3) a étudié les corps produits par l'action de l'aniline sur les bisulfites de différents corps.

Mais, comme l'ammoniaque, l'aniline donne plusieurs composés avec les sels oxygénés de différents métaux :

(1) Schiff, *loc. cit.*
(2) Lachowicz et Baudrowski, *loc. cit.*
(3) *Bull. Soc. Chim.*, t. V, p. 835; 1891.

1. *Sulfate de zinc et aniline.* — Schiff attribuait à ce composé la constitution $SO^4(C^6H^7ZnAz)^2$ le considérant comme le sulfate de zincanile, le zincanile jouant, selon lui, le rôle d'un corps simple. En réalité, ce corps provient de la fixation par le sulfate de zinc de deux molécules d'aniline. Sa formule est donc $SO^4Zn(C^6H^7Az)^2$.

On peut obtenir d'autres composés avec les sels de divers métaux. Une méthode générale de préparation de ces corps consiste à verser de l'aniline en excès dans une dissolution du sel, après l'avoir étendue d'alcool pour faciliter la dissolution de l'aniline dans la liqueur : par agitation il se forme un précipité cristallisé.

2. *Sulfate de cadmium et aniline.* — On obtient un dépôt blanc cristallisé insoluble dans l'alcool et dans l'éther, et qui permet de le laver et de le débarrasser de l'aniline en excès ; il se dissout lentement et en petite quantité dans l'eau, quand on élève la température. La liqueur filtrée laisse déposer, par refroidissement, des groupes de cristaux lamellaires blancs, opaques. Ils jaunissent au bout de quelque temps, même dans leur eau mère, quand on les expose à l'oxygène de l'air. Quelquefois, ils se réunissent au fond du vase, formant des sphères constituées par des cristaux rayonnant autour d'un centre. Une fois séchés, ils sont brillants et doux au toucher, comme l'acide borique en paillettes ; quand on les chauffe ils perdent de l'aniline qui, à une température suffisamment élevée, s'enflamme et qui, par une calcination un peu prolongée, disparaît entièrement, entraînant avec elle l'acide sulfurique et laissant de l'oxyde de cadmium comme résidu. La composition de ces cristaux répond à la formule

$$SO^4Cd(C^6H^7Az)^2.$$

	Trouvé.	Calculé.
Cd	28,49	28,43
SO^4	24,52	24,36
Aniline	46,99	47,21
	100,00	100,00

3. *Sulfate de magnésium et aniline.* — Quand, après avoir mélangé deux solutions alcooliques, l'une de sulfate de magnésium, l'autre d'aniline, on vient à élever la température, on voit se former des aiguilles soyeuses extrêmement fines, dont la composition peut être représentée par

$$SO^4Mg\,(C^6H^7Az)^2.$$

	Trouvé.	Calculé.
Mg	7,81	7,84
SO^4	31,35	31,37
C	47,12	47,06
H	4,50	4,58
Az	9,17	9,15
	99,95	100,00

Quand on chauffe ces cristaux, ils commencent par perdre de l'aniline qui brûle bientôt, entraînant avec elle l'acide sulfurique, et il reste à la température du rouge un résidu de magnésie.

4. *Sulfates de nickel et de cobalt et aniline.* — Les sulfates de nickel et de cobalt donnent en s'unissant à l'aniline, le premier un sel vert clair, en très petits cristaux qui contiennent six molécules d'aniline pour une de sulfate : sa composition répond donc à la formule

$$SO^4Ni\,(C^6H^7Az)^6.$$

	Trouvé.	Calculé.
Ni	8,25	8,27
SO^4	13,53	13,46
C	60,55	60,59
H	5,96	5,90
Az	11,79	11,78
	99,98	100,00

Le second, le sulfate de cobalt, donne un composé moins riche en aniline qui renferme :

$$SO^4Co\,(C^6H^7Az)^4.$$

	Trouvé.	Calculé.
Co................	11,13	11,19
SO^4...............	18,20	18,21
C...................	54,68	54,64
H...............	5,36	5,34
Az................	10,59	10,62
	99,96	100,00

Le premier sel est une poudre cristalline vert pâle, qui brûle quand on élève sa température, l'aniline s'échappe, et il reste un résidu noir d'oxyde de nickel. Difficilement soluble dans l'eau, même chaude, insoluble dans l'alcool ce qui permet de le laver et d'enlever l'excès d'aniline qui le baigne au moment de sa préparation.

Le second sel est une poudre rose, formée par une infinité de très petits cristaux. Lavée à l'éther et séchée, elle perd sous l'influence de la chaleur son acide sulfurique et son aniline, en laissant comme résidu de l'oxyde de cobalt. Ce corps est peu soluble dans l'eau, sans être toutefois décomposé par elle; il est insoluble dans l'alcool. On peut les préparer tous deux en versant l'aniline dans une dissolution très concentrée des sulfates ou encore sur le sel lui-même pulvérisé, et en chauffant. Les cristaux se forment par refroidissement dans le premier cas; dans le second cas, ils se forment spontanément au sein de l'aniline.

5. *Azotate de zinc et aniline.* — L'azotate de zinc dans des conditions analogues donne de petits cristaux disposés en houppes sur les parois du vase où se fait l'évaporation. Ces cristaux sont rayonnés autour de centres; ils sont opaques, blancs, jaunissent légèrement quand ils sont abandonnés à eux-mêmes. Ils ont une composition répondant à la formule

$$(AzO^3)^2Zn\,(C^6H^7Az)^2.$$

	Trouvé.	Calculé.
Zn..........	17,30	17,33
C...........	38,46	38,40
H...........	3,75	3,73
Az..........	14,95	14,93
O...........	25,54 par diff.	25,61
	100,00	100,00

Ils sont solubles dans l'eau froide : en même temps ou perçoit une odeur d'aniline; cette décomposition est plus rapide avec l'eau chaude. L'alcool les détruit en leur enlevant l'aniline, le sel métallique reste inattaqué : la chaleur leur fait perdre leur aniline et bientôt, s'enflammant, amène une vive déflagration.

6. *Azotate de cadmium et aniline.* — Quant on verse de l'aniline dans une dissolution d'azotate de cadmium, faite dans un mélange à parties égales d'eau en d'alcool, puis qu'on évapore la liqueur, on obtient de petits cristaux incolores, dont la composition peut être représentée par

$$(AzO^3)^2Cd(C^6H^7Az)^2.$$

	Trouvé.	Calculé.
Cd..........	26,50	26,54
C...........	34,15	34,12
Az..........	3,36	3,31
H...........	13,19	13,25
O...........	22,80 par diff.	22,78
	100,00	100,00

Sous l'action de la chaleur ces cristaux se décomposent; ils perdent d'abord leur aniline qui brûle, puis l'azotate se décompose avec déflagration en laissant de l'oxyde de cadmium. Ils sont solubles dans l'eau qui, en même temps, les détruit : la dissolution chaude ne se trouble pas, mais l'aniline vient se rassembler en gouttelettes huileuses à la surface. L'éther ne les dissout pas, ce qui permet de les purifier.

7. *Azotate de magnésium et aniline.* — Le sel de magnésium, obtenu par la méthode générale, se présente sous forme de petits cristaux, incolores, transparents, qu'on peut sécher sur plaque poreuse; ils deviennent opaques à leur surface avec le temps. Ils perdent leur aniline par élévation de température; elle s'enflamme et après déflagration le résidu obtenu est de la magnésie en flocons extrêmement ténus.

Ils sont décomposés par l'eau chaude qui fait rassembler

l'aniline en gouttes huileuses. L'alcool les détruit aussi. Leur composition, analogue à celle des corps précédents, peut se représenter par la formule

$$(AzO^3)^2Mg(C^6H^7Az)^2.$$

	Trouvé.	Calculé.
Mg..........	7,11	7,18
C...........	44,31	43,11
H...........	4,20	4,19
Az	16,68	16,76
O...........	27,70 par diff.	28,76
	100,00	100,00

On peut obtenir ce sel en cristaux volumineux en opérant l'évaporation de la liqueur avec une excessive lenteur : ils ont alors la forme d'octaèdres blanchâtres, transparents, mais devenant facilement opaques à leur surface, par perte d'aniline.

8. *Azotate d'argent et aniline.* — On sait que l'azotate d'argent se combine à l'ammoniaque, donnant un sel étudié par Kane et Mitscherlich et auquel ils ont attribué la formule $AzO^3Ag(AzH^3)^2$.

J'ai pu obtenir avec l'aniline un composé de formule analogue. Lorsqu'on met l'azotate d'argent, réduit en poudre, au contact de l'aniline, on constate qu'au bout de peu de temps la matière devient pâteuse et fait prise en se colorant très légèrement en brun. Si on abandonne à elle-même la réaction, elle se continue, la matière s'échauffe, une réduction s'opère, la masse entière devient noire. Si l'on veut éviter une trop complète réduction, il faut opérer dans un mélange réfrigérant. Dans ces conditions, après un certain temps, la masse entière s'est durcie, et il est aisé de constater qu'elle est constituée par un amas de petits cristaux enchevêtrés, emprisonnant entre eux l'aniline non entrée en combinaison. Le produit est alors écrasé et séché entre deux plaques de porcelaine. On la met en solution dans l'eau qu'on chauffe légèrement : on voit une

réduction partielle, les parois du vase s'argentent, mais si l'on a soin de ne pas dépasser la température de 25° ou 30° et si l'on opère rapidement, en filtrant la liqueur surnageante, par refroidissement, on obtient quelques cristaux, parfaitement transparents, durs, légèrement jaunes, se présentant sous forme de petits prismes de quelques millimètres de long. Ils s'altèrent au bout de quelques jours en devenant noirs à leur surface, même quand ils sont conservés dans l'obscurité absolue.

Ces cristaux sont solubles dans l'eau froide, sans décomposition, et j'ai dit tout à l'heure que l'eau chaude les détruisait.

Il se forme un dépôt d'argent sur les parois du vase. Ce dépôt peut être parfaitement régulier, avec quelques précautions; et, par ce procédé, on peut arriver à argenter un ballon de façon à obtenir un miroir parfait : on prendra ces cristaux qu'on mettra en solution dans l'eau froide, et l'on élèvera la température du liquide au bain-marie : toute la paroi se trouvant portée en même temps à la même température, la réduction s'opérera partout à la fois et le dépôt d'argent s'effectuera d'une façon uniforme.

La formule de ces cristaux est analogue à celle du sel qu'on obtient par la combinaison de l'azotate d'argent avec l'ammoniaque. On peut en représenter la composition par

$$AzO^3Ag(C^6H^7Az)^2.$$

	Trouvé.		Calculé.
Ag	30,36		30,33
C	40,49		40,44
H	3,95		3,93
Az	11,71		11,79
O	13,49	par diff.	13,51
	100,00		100,00

9. *Sulfate d'argent et aniline.* — Le sulfate d'argent se combine à l'aniline quand ils sont mis en contact : il y a élévation de température et la masse brunit par

suite d'une réduction du sulfate à l'état d'argent métallique. Si l'on empêche cette élévation de température on peut obtenir la combinaison à l'état cristallisé.

On met en suspension dans de l'alcool refroidi des cristaux de sulfate d'argent réduits en poudre, et l'on ajoute goutte à goutte l'aniline ; on constate alors que le solide se prend en masse en augmentant considérablement de volume; au microscope, cette masse est constituée par un enchevêtrement de cristaux blancs. On sèche la masse sur une plaque poreuse. On la projette dans de l'eau bouillante, ce qui amène sa dissolution, en même temps qu'une réduction partielle qui argente les parois du vase où l'on fait l'opération. Le liquide devient brun en même temps. Si l'on filtre rapidement, par refroidissement on obtient des cristaux constitués par de très fines aiguilles jaunâtres, pouvant atteindre jusqu'à un centimètre de long.

Ces cristaux sont peu solubles dans l'eau froide, et sans décomposition. La chaleur amène une réduction en présence de l'eau. L'alcool les décompose en leur enlevant l'aniline, facilement reconnaissable à son odeur. Il reste des aiguilles opaques, blanches, constituées par le sulfate d'argent resté inattaqué; l'alcool surnageant devient laiteux; si l'on filtre, il passe incolore, laissant sur le filtre le sulfate d'argent provenant de la décomposition.

Ces aiguilles sont presque inaltérables à l'air confiné, elles brunissent un peu à la lumière. A l'air libre, à la longue, elles perdent de l'aniline et cette perte est totale, au bout de peu de temps, à la température de 100°. Le sulfate d'argent, à cette température, étant inattaqué, on pourrait se servir de cette propriété pour faire leur analyse.

Leur composition répond à la formule

$$SO^4Ag^2(C^6H^7Az)^2.$$

Par perte de poids à 100°.	Trouvé.	Calculé.
SO^4Ag^2	62,68	62,64
Aniline	37,45	37,36
	100,13	100,00

L'analyse complète m'a donné

	Trouvé.	Calculé.
Ag	43,35	43,47
SO^4	19,25	19,27
C	28,96	28,91
H	2,81	2,82
Az	5,67	5,63
	100,00	100,00

10. *Acétate d'argent et aniline.* — Lorsqu'on verse de l'aniline sur de l'acétate d'argent, il y a dissolution du solide, mais en même temps réduction, car le liquide devient noir et, au bout de quelque temps, le vase se trouve argenté, une boue noire le tapisse intérieurement. Le même phénomène se passe, mais il est beaucoup plus lent, lorsque l'on met en suspension l'acétate d'argent dans l'alcool refroidi et qu'on ajoute l'aniline goutte à goutte. On voit l'acétate disparaître et l'on obtient une liqueur limpide; mais elle noircit au bout de peu de temps et, si l'on active l'évaporation pour obtenir la cristallisation de la liqueur, la réduction augmente aussi, et c'est au milieu de cette boue noire tapissant les parois qu'on peut apercevoir quelques cristaux en trop petite quantité pour pouvoir faire leur analyse. Ce sont de très fines aiguilles. La réduction de l'acétate d'argent par l'aniline est immédiate à chaud.

C. — Sels halogènes et toluidines.

Les toluidines comme l'aniline se combinent aux sels haloïdes du cadmium, du zinc et d'un certain nombre d'autres métaux.

Wohl ([1]) décrit une combinaison de l'orthotoluidine avec l'iodure de zinc. Lippmann et Wortmann ([2]) étudièrent en 1879 le composé résultant de l'action de l'orthoto-

---

([1]) Wohl, *Archive der Pharmacie*, t. CXCVIII, p. 201; 1872.

([2]) Lippmann et Wortmann, *loc. cit.*

luidine sur le chlorure de cobalt ainsi que l'action de la paratoluidine sur les sels haloïdes du nickel et du cobalt.

O. Klein ([1]) unit la paratoluidine et l'orthotoluidine avec le bromure et l'odure de mercure.

Dans une étude sur le mode d'action de diverses bases organiques, telles que la toluidine, la strychnine, la quinine sur le chlorure de zinc, R. Græffinghoff ([2]) avait indiqué une combinaison de chlorure de zinc avec l'orthotoluidine.

Lachowicz et Baudrowski ([3]) donnèrent de leur côté la formule d'un sel résultant de la combinaison de deux molécules de paratoluidine avec ce même chlorure.

Les deux toluidines : l'ortholuidine $(C^7H^9Az)\alpha$, et la paratoluidine $(C^7H^9Az)\beta$, se combinent aux sels haloïdes du cadmium, au bromure de zinc, ainsi qu'au chlorure de magnésium.

Un mode de préparation générale de ces corps consiste à faire une dissolution aqueuse concentrée des sels considérés et à l'étendre d'alcool, d'environ une fois son volume. On verse ensuite la base, elle-même en solution alcoolique; au premier moment on n'aperçoit aucun phénomène; mais, si l'on agite fortement, on voit des flocons légers parsemer le liquide, qui vont en augmentant de nombre si l'on continue à agiter, et qui bientôt emplissent le tout. Si l'on élève alors la température, on obtient une dissolution complète : le refroidissement laisse déposer les cristaux.

1. *Bromure de zinc et orthotoluidine.* — Le mode de préparation générale fournit un sel qui se présente sous forme d'écailles blanches, constituées par une agglomération de petites aiguilles légères, juxtaposées, rayonnées autour de centres. Leur composition répond à la formule

$$ZnBr^2(C^7H^9Az)^2_\alpha.$$

([1]) O. Klein, *Deutsche Chemische Gesellschaft*, t. XIII, p. 834; 1881.

([2]) R. Græffinghoff, *J. für praktische Ch.*, t. XCV, p. 221; 1865.

([3]) Lachowicz et Baudrowski, *loc. cit.*

	Trouvé.	Calculé.
Zn	14,76	14,80
Br	36,41	39,44
C	38,30	38,27
H	4,14	4,10
Az	6,45	6,39
	100,06	100,00

Ce sel est soluble dans l'eau chaude; quand on laisse tomber une de ces paillettes sur l'eau chaude, il se forme autour d'elle une gaine de vapeur de toluidine qui l'empêche d'être mouillée; elle prend alors un mouvement de giration analogue à celui que prennent les grains de camphre dans les mêmes conditions. Cette perte de toluidine s'accentue avec la température : elle m'a même engagé à étudier la dissociation de ce corps. L'alcool dissout facilement ce composé, et en grande quantité, quand il est tiède. Par refroidissement, d'une solution alcoolique saturée, on obtient une masse complètement solidifiée par les aiguilles du corps solide, emprisonnant tout le liquide entre elles. Ces aiguilles sont disposées en houppes autour de centres, s'enchevêtrant l'une dans l'autre.

2. *Bromure de zinc et paratoluidine.* — La paratoluidine est employée en solution alcoolique saturée; le corps obtenu est constitué par de très fines et courtes aiguilles, ce qui donne au sel l'apparence d'une poudre cristalline très légère; leur composition répond à une formule identique à celle du composé fourni par son isomère :

$$ZnBr^2(C^7H^9Az)^2_\beta.$$

	Trouvé.	Calculé.
Zn	14,78	14,80
Br	36,43	36,44
C	38,32	38,27
H	4,03	4,10
Az	6,35	6,34
	99,91	100,00

Soluble dans l'alcool, surtout à chaud, ce corps est très

peu soluble dans l'eau froide, davantage dans l'eau chaude. La chaleur enflamme la paratoluidine qui s'échappe quand la température est devenue suffisante pour la vaporiser. Il reste de l'oxyde de zinc.

3. *Chlorure de cadmium et orthotoluidine.* — Le composé obtenu par la méthode précitée se montre sou la forme de grumeaux blancs qui s'écrasent facilement, donnant au toucher l'impression de farine : ce sont de microscopiques cristaux agglomérés en houppes. Leur formule est la suivante :

$$CdCl^2(C^7Az^9Az)^2_\alpha.$$

	Trouvé.	Calculé.
Cd.................	28,15	28,11
Cl.................	17,90	17,88
C..................	42,35	42,31
H..................	4,50	4,53
Az.................	7,19	7,17
	100,09	100,00

Décomposables par la chaleur qui leur enlève leur base, cette dernière s'enflamme à une température suffisamment élevée; ces cristaux sont solubles dans l'eau froide en très petite quantité, davantage dans l'eau chaude, et en quantité considérable dans l'alcool, d'où ils peuvent cristalliser en longues aiguilles par refroidissement.

4. *Chlorure de cadmium et paratoluidine.* — Ce corps se présente sous la forme d'une poudre très légère, formée par des aiguilles microscopiques teintées de jaune, coloration qu'ils prennent à la longue et à l'air; sa formule est :

$$CdBr^2(C^7H^9Az)^2_\beta.$$

	Trouvé.	Calculé.
Cd.................	28,17	28,11
Cl.................	17,85	17,88
C..................	42,25	42,31
H..................	4,51	4,53
Az.................	7,15	7,17
	99,93	100,00

Cette poudre n'est pas soluble dans l'eau, même chaude, à la surface de laquelle elle s'étend en nappe continue sans en être mouillée; l'alcool, au contraire, la dissout très facilement. La chaleur en chasse les vapeurs de paratoluidine, laissant un résidu d'oxyde de cadmium après combustion.

5. *Bromure de cadmium et ortholuidine*. — Le composé obtenu par la méthode générale s'offre sous l'apparence d'une poudre très légère, constituée par de très petits cristaux en aiguilles, peu solubles dans l'eau froide, davantage dans l'eau chaude qui les décompose légèrement en même temps, car on perçoit l'odeur de la toluidine : ils possèdent eux aussi une tension de dissociation sensible à la température de 100°. Leur composition est la suivante :

	Trouvé.	Calculé.
Cd	23,12	23,04
Br	32,96	32,92
C	34,60	34,56
H	3,73	3,70
Az	5,69	5,78
	100,10	100,00

Ce qui permet de leur attribuer la formule :

$$CdCl^2(C^7H^9Az)^2_2.$$

6. *Bromure de cadmium et paratoluidine*. — Le composé obtenu en traitant la solution alcoolique de bromure de cadmium par une solution alcoolique de paratoluidine, se montre sous forme de petits cristaux en aiguilles, de quelques millimètres de longueur, légèrement teintés de jaune, coloration qu'ils prennent à la longue. Ils sont insolubles dans l'eau même chaude; solubles dans l'alcool sans décomposition. La chaleur les détruit en chassant la toluidine, et en l'enflammant ensuite quand la température est devenue suffisante. Il reste un résidu d'oxyde de cadmium.

Leur formule est la suivante :

$$CdBr^2(C^7H^9Az)^2_\beta,$$

qu'on peut tirer de leur composition :

	Trouvé.	Calculé.
Cd	23,07	23,04
Br	32,95	32,92
C	34,64	34,56
H	3,72	3,70
Az	5,74	5,78
	100,12	100,00

7. *Chlorure de magnésium et orthotoluidine.* — En opérant comme il a été indiqué au mode de préparation générale, on obtient la combinaison du chlorure de magnésium et de l'orthotoluidine sous forme de très fines aiguilles, blanches, soyeuses, dont la composition correspond à la formule suivante :

$$MgCl^2(C^7H^9Az)^2_\alpha.$$

	Trouvé.	Calculé.
Mg	7,81	7,78
Cl	22,86	22,97
C	54,42	54,37
H	5,80	5,82
Az	8,99	9,06
	99,88	100,00

Ces cristaux sont solubles dans l'eau, sans décomposition apparente à froid ou à chaud, quoique la liqueur laisse échapper l'aniline mêlée à la vapeur aqueuse et qu'on la perçoive à l'odeur. La décomposition se fait à une température relativement basse, à l'air libre. Le corps fond, l'aniline s'échappe en vapeurs qui s'enflamment, laissant finalement un résidu de magnésie.

8. *Chlorure de magnésium et paratoluidine.* — Le sel résultant de la combinaison de ces deux corps a pour

formule :

$$MgCl^2(C^7H^9Az)^2_\beta.$$

	Trouvé.	Calculé.
Mg	7,86	7,78
Cl	22,81	22,97
C	54,39	54,37
H	5,89	5,82
Az	8,95	9,06
	99,90	100,00

Les cristaux ainsi formés sont plus secs et plus durs que ceux résultant de la combinaison du chlorure de magnésium avec l'orthotoluidine. Ils sont incolores au moment où ils viennent d'être préparés, et se teignent légèrement en jaune avec le temps. La chaleur a sur eux une action analogue à celle que nous avons déjà étudiée pour le sel précédent.

D. — Sels oxygénés et toluidines.

Comme l'ammoniaque et l'aniline, les toluidines peuvent se combiner à divers sels oxygénés; action qui n'avait point encore été étudiée, aucune combinaison de ce genre n'ayant, à ma connaissance, encore été signalée.

Cette propriété complète l'analogie entre ces amines et l'ammoniaque.

1. *Sulfate de cadmium et orthotoluidine.* — Le sulfate de cadmium est mis en solution dans l'eau; la toluidine en solution dans l'alcool. On verse l'une dans l'autre; on ajoute assez d'alcool pour amener la disparition totale de la toluidine qui s'est réunie en gouttelettes. On agite alors vivement la liqueur. Elle se trouble peu à peu et se trouve remplie de flocons cristallins, résultat de la combinaison des deux corps. On filtre alors et on lave à l'alcool. On obtient ainsi sur le filtre une poudre qui est constituée par un fouillis d'aiguilles microscopiques, dont la composition répond à la formule :

$$SO^4Cd(C^7H^9Az)^2_\alpha.$$

	Trouvé.	Calculé.
Cd	26,59	26,54
SO^4	22,76	22,74
C	39,78	39,81
H	4,22	4,26
Az	6,72	6,65
	100,07	100,00

Ces aiguilles sont blanches, inaltérables à l'air, solubles dans l'eau froide, davantage dans l'eau bouillante; mais cette dissolution demande un temps très long. Elles ne sont pas solubles dans l'alcool. La chaleur décompose ce corps en faisant partir la toluidine; à température plus élevée elle s'enflamme et, entraînant l'acide sulfurique, il reste un résidu d'oxyde de cadmium.

2. *Sulfate de cadmium et paratoluidine.* — Le sulfate de cadmium est mis en solution très concentrée dans l'eau; la paratoluidine est mise en contact avec le sel sous forme de dissolution alcoolique. Il se forme immédiatement un précipité blanc, lourd, qui disparaît entièrement quand on élève la température. On filtre et, par refroidissement, sur les parois du vase, on obtient des groupements cristallins hémisphériques, rayonnant autour de centres disséminés sur la surface du vase. Ces houppes, dures, sont formées de concrétions d'aiguilles opaques très fines, et constituant le composé :

$$SO^4Cd(C^7H^9Az)^2_2.$$

	Trouvé.	Calculé.
Cd	26,55	26,54
SO^4	22,77	22,74
C	39,86	39,81
H	4,29	4,26
Az	6,71	6,65
	100,18	100,00

Insolubles dans l'eau, peu dans l'eau alcoolisée, mais

bien davantage dans ce liquide chauffé, ces aiguilles blanches, opaques, sont altérables à l'air libre et se teignent en brun. La chaleur les décompose en leur faisant perdre peu à peu la base qui peut arriver à s'enflammer et, à l'état de vapeur, entraînant l'acide sulfurique du sel, laisse un résidu d'oxyde de cadmium.

3. *Sulfate de magnésium et paratoluidine.* — La paratoluidine est versée à l'état de dissolution alcoolique dans une solution concentrée de sulfate de magnésium. Au premier moment on n'observe aucun changement, mais, par élévation de température, la liqueur se trouble; on filtre, et après refroidissement, on voit, sur les parois, quelques cristaux disposés en feuilles de fougère, et formés d'aiguilles microscopiques, opaques, blanches, qui ont pour formule :

$$SO^4Mg\,(C^7H^9Az)^2_\beta$$

	Trouvé.	Calculé.
Mg	7,22	7,18
SO^4	28,77	28,74
C	50,32	50,29
H	5,41	5,39
Az	8,35	8,40
	100,07	100,00

Ces cristaux sont extrêmement peu solubles dans l'eau, davantage dans l'alcool et, comme ceux précédemment étudiés, décomposables dans les mêmes conditions par la chaleur, quoique à température plus élevée.

4. *Sulfate d'argent et orthotoluidine.* — Le sulfate d'argent est mis au contact de l'orthotoluidine; on constate, au bout de quelques jours, que la combinaison s'est effectuée; la matière a augmenté de volume; elle est constituée alors par de petits cristaux feutrés qu'on peut sécher entre deux plaques poreuses. Le sulfate d'argent a fixé deux molécules de base, donnant naissance au composé

$SO^4Ag^2(C^7H^9Az)^2_\alpha$ se rapprochant, par sa constitution du composé analogue donné par l'aniline.

	Trouvé.	Calculé.
Ag................	41,10	41,06
SO^4...............	18,22	18,25
C.................	31,90	31,93
H.................	3,40	3,42
Az................	5,30	5,34
	99,92	100,00

Ce corps est décomposé par l'eau chaude, moins facilement toutefois que le composé analogue de l'aniline, dont il s'écarte par cette propriété. La chaleur le décompose en chassant la toluidine en même temps qu'il y a réduction dans la masse, qui brunit.

5. *Azotate d'argent et orthotoluidine.* — Si l'on verse sur l'azotate d'argent, finement pulvérisé, de la toluidine, en ayant soin d'agiter constamment, on constate une élévation notable de température, en même temps que la matière fait prise avec le liquide. Mais cette élévation de température amène en même temps la réduction du composé formé. On peut l'éviter en grande partie en faisant la réaction dans un mélange réfrigérant. On s'aperçoit alors, au bout d'un certain temps, que la matière est constituée par une masse de cristaux microscopiques. On les dissout dans l'eau alcoolisée chaude; on filtre rapidement et l'on obtient par refroidissement de petites aiguilles fines, incolores, dont la composition peut être représentée par la formule :

$$AzO^3Ag(C^7H^9Az)^2_\alpha.$$

	Trouvé.	Calculé.
Ag..........	28,10	28,12
C..........	43,85	43,80
H..........	4,60	4,65
Az..........	10,85	10,93
O..........	12,60 par diff.	12,50
	100,00	100,00

Cette composition rapproche ce corps du composé analogue donné par l'aniline.

Il est soluble dans l'eau froide, beaucoup plus dans l'eau chaude qui ne lui fait subir de décomposition qu'au bout d'un temps assez long. L'argenture du tube dans lequel on le soumet à l'ébullition, en solution dans l'eau, n'est obtenue qu'au bout de plusieurs minutes. Cette action le différencie du composé analogue de l'aniline, pour lequel la réduction est effectuée instantanément dans l'eau tiède.

6. *Azotate d'argent et paratoluidine.* — La paratoluidine est mise en dissolution dans l'alcool. On ajoute l'azotate d'argent préalablement réduit en poudre fine. Immédiatement, on voit la masse augmenter de volume, tout en restant absolument blanche : il n'y a pas de réduction, elle ne commence qu'au bout d'un temps assez long, quelques heures.

Le liquide surnageant devient rouge sang, les parois du vase sont argentées, une boue noire se dépose au fond. Mais avant cette réduction, si l'on a séché la matière, entre des plaques poreuses, on constatera qu'elle est formée d'une masse de fins cristaux incolores, légers, très brillants, tabulaires. Même dans l'obscurité au bout de quelques heures, il y a noircissement; cette altération est très rapide à la lumière solaire directe.

Ces cristaux sont très peu solubles dans l'eau froide; leur dissolution s'effectue à l'ébullition, mais en même temps il y a réduction, et une couche d'argent miroitant se dépose à la surface du tube où se fait la réaction.

Leur composition est représentée par la formule :

$$AzO^3Ag(C^7H^9Az)^2_2.$$

	Trouvé.		Calculé.
Ag..........	28,14		28,12
C..........	43,86		43,80
H..........	4,68		4,65
Az..........	10,90		10,93
O..........	12,42	par diff.	12,50
	100,00		100,00

7. *Acétate de zinc et paratoluidine.* — L'acétate de zinc est pris à l'état de dissolution moyennement concentrée (dissolution saline étendue du tiers de son volume d'eau). On y verse la paratoluidine en solution alcoolique, et l'on agite pour favoriser le mélange. Si l'on abandonne le tout, quelques jours après, on le trouve pris en masse; c'est la paratoluidine qui a repris l'état solide. On ajoute alors goutte à goutte de l'alcool pour redissoudre exactement ce précipité et l'on évapore. On obtient ainsi une cristallisation en fines aiguilles, très fragiles; à la surface on aperçoit des cristaux formant éventail. On les recueille, on les sèche sur une plaque poreuse; c'est un composé ayant pour formule :

$$(C^2H^3O^2)^2Zn(C^7H^9Az)^2_\beta,$$

comme le montre la composition suivante :

	Trouvé.		Calculé.
Zn..........	16,35		16,37
C..........	54,45		54,40
H..........	6,12		6,05
Az..........	7,10		7,06
O..........	15,98	par diff.	16,12
	100,00		100,00

Ces cristaux sont solubles dans l'eau et dans l'alcool, la chaleur les décompose facilement, amenant la combustion de toute la matière et laissant un résidu d'oxyde de zinc.

E. — Xylidines et sels haloïdes.

En 1879, étudiant l'action de l'aniline et de ses homologues supérieurs sur les sels de nickel et de cobalt, Lippmann et Wortmann (¹) citèrent un composé du chlorure de cobalt avec la métaxylidine.

Il faut aller jusqu'en 1888 pour trouver dans un travail

(¹) Lippmann et Wortmann, *Deutsche ch. Gesell.*, t. XI, *loc. cit.*

de MM. Lachowicz et Baudrowski ([1]) sur les combinaisons des métaux lourds avec quelques bases organiques, une combinaison du chlorure de zinc et de la métaxylidine.

J'ai combiné, pour ma part, la xylidine aux sels halogénés de divers métaux; et, genre de combinaisons qui n'avait point encore été réalisé, j'ai pu obtenir l'union de la xylidine avec certains sels oxygénés.

Tous ces composés de la xylidine avec les sels halogénés du zinc et du cadmium ont été obtenus sensiblement dans les mêmes conditions : j'indiquerai donc leur mode de préparation générale.

Le sel est mis en dissolution dans l'alcool, puis, étendu d'eau au tiers de son volume environ. La base, peu soluble dans l'eau, est mise elle-même en dissolution alcoolique étendue. On réunit les deux liqueurs, la seconde étant versée dans la première, et l'on ajoute de l'alcool s'il n'y en a pas assez, pour dissoudre toute la xylidine, ce que l'on reconnaît à la disparition des gouttelettes qui s'étaient rassemblées après le mélange. Le sel se précipite alors, soit naturellement, soit après agitation. Dans tous les cas il y a augmentation notable de température et cette élévation n'est pas due au mélange de l'alcool avec l'eau, car on peut opérer par comparaison avec des dilutions égales d'eau et d'alcool, et l'élévation est toujours plus considérable dans le premier cas que dans le second.

1. *Bromure de zinc et métaxylidine.* — On obtient par la méthode générale indiquée, un précipité blanc cristallisé immédiat, constitué par une infinité d'aiguilles très fines, très brillantes, solubles en totalité quand on élève la température. Par refroidissement, toute la liqueur se prend en une masse feutrée cristalline qui, séchée par compression entre des feuilles de papier buvard, fournit un composé qui répond à la formule :

$$ZnBr^2(C^8H^{11}Az)^2.$$

([1]) Lachowicz et Baudrewski, *Mon. f. Ch.*, t. IX, loc. cit.

	Trouvé.	Calculé.
Zn	13,96	13,91
Br	34,30	34,26
C	41,02	41,11
H	4,69	4,71
Az	5,97	6,01
	99,94	100,00

Il se présente sous forme d'une poudre blanche, tellement sont petites les aiguilles microscopiques qui le constituent. Il perd de la xylidine par élévation de température. Il n'est pas soluble dans l'eau, du moins sensiblement, mais l'est bien davantage dans l'alcool tiède.

2. *Iodure de zinc et métaxylidine.* — Dans le cas de ce sel, la méthode générale semble ne rien donner : le précipité n'est pas immédiat, il ne se forme même pas si l'on ne prend pas la précaution d'agiter très énergiquement le mélange des deux solutions.

Le composé obtenu, qui a pour formule :

$$ZnJ^2(C^8H^{11}Az)^2,$$

a l'apparence d'une poudre cristalline très légère, un peu teintée en jaune, coloration qui augmente avec l'exposition à l'air libre et à la lumière. Non soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool tiède.

La composition qui justifie sa formule est la suivante :

	Trouvé.	Calculé.
Zn	11,61	11,58
I	45,30	45,27
C	34,18	34,22
H	3,87	3,91
Az	5,00	5,02
	99,96	100,00

Les composés du cadmium que je vais maintenant décrire se distinguent des précédents, par leur apparence *soyeuse* et nettement cristalline ; ce sont des houppes de

cristaux très légers, et absolument blancs, inaltérables à la lumière.

3. *Chlorure de cadmium et métaxylidine.* — Le procédé général de préparation est applicable; le corps obtenu a pour formule :

$$CdCl^2(C^8H^{11}Az)^2$$

	Trouvé.	Calculé.
Cd	26,39	26,35
Cl	16,65	16,70
C	45,16	45,17
H	5,19	5,17
Az	6,68	6,61
	100,07	100,00

Il est peu soluble dans l'eau froide et davantage dans l'eau bouillante; la chaleur le décompose et lui fait perdre sa base. Cette perte est déjà notable à la température ordinaire, car il répand une odeur nettement perceptible de xylidine.

4. *Bromure de cadmium et métaxylidine.* — Ici encore, en appliquant le mode de préparation générale, on obtient la combinaison cherchée. Le produit obtenu est spécialement soyeux et léger. Soluble dans l'eau chaude sans décomposition, mais en petite quantité, l'alcool en dissout bien davantage, surtout à chaud. Sa formule est la suivante :

$$CdBr^2(C^8H^{11}Az)^2.$$

	Trouvé.	Calculé.
Cd	21,83	21,89
Br	31,18	31,12
C	37,39	37,35
H	4,36	4,28
Az	5,42	5,46
	100,18	100,00

L'action de la chaleur sur ce composé, est la même que sur le composé chloruré : perte de xylidine, inflammation par élévation de température et enfin décomposition complète.

5. *Iodure de cadmium et métaxylidine.* — Dans le cas du sel de cadmium, on peut se dispenser d'employer des liqueurs alcooliques : la solubilité du composé dans l'eau, déjà notable à froid, est bien plus considérable à chaud ; si donc on fait l'opération sur de grandes masses, deux litres environ d'eau qui contiennent quelques grammes de xylidine en solution à l'ébullition, et qu'on mélange avec le même volume d'eau contenant une quantité comparable d'iodure de cadmium, si l'on ne voit rien à cette température, par refroidissement du moins, on obtient une masse cristalline disséminée dans tout le liquide, l'emprisonnant entre les innombrables et fins cristaux, qui rayonnent autour d'une multitude de centres, disséminés dans toute la masse.

Essorés et séchés, ils ont pour formule :

$$CdI^2(C^8H^{11}Az)^2.$$

	Trouvé.	Calculé.
Cd	18,40	18,42
I	41,70	41,77
C	31,50	31,58
H	3,64	3,61
Az	4,56	4,62
	99,16	100,00

La chaleur les décompose, comme les sels précédents du même métal : il y a d'abord départ de la base, puis son inflammation, et enfin destruction totale.

F. — Sels oxygénés et xylidine.

1. *Sulfate de cadmium et métaxylidine.* — Le sulfate de cadmium est mis en solution saturée à l'ébullition ; on y verse une solution de xylidine chaude dans l'alcool et l'on agite fortement ; par refroidissement, en même temps que par évaporation, on voit se déposer une quantité de fines masses blanches qui se fixent sur la paroi du vase où se fait l'évaporation. On filtre et l'on sèche ; on obtient alors une poudre en grumeaux, qui, pulvérisée et exa-

minée au microscope, est constituée par de très petites aiguilles blanches, sèches et dures, dont la formule est :

$$SO^4Cd\,(C^8H^{11}Az)^2.$$

	Trouvé.	Calculé.
Cd	24,95	24,88
SO^4	21,38	21,33
C	42,69	42,66
H	4,91	4,88
Az	6,29	6,25
	100,12	100,00

Presque insoluble dans l'eau froide et dans l'alcool froid, ce corps est notablement plus soluble dans l'eau et l'alcool chauds.

Comme tous les corps analogues, la chaleur amène sa décomposition par perte de base d'abord, puis par son inflammation et la réduction du sulfate; on a finalement un résidu d'oxyde de cadmium.

On peut aussi préparer ce composé en versant, dans une dissolution alcoolique de xylidine, la poudre obtenue en pulvérisant le sulfate de cadmium; la matière foisonne bientôt, augmente considérablement de volume; elle est alors constituée par un amas de fines aiguilles, qu'il suffit de laver à l'alcool pour les débarrasser de l'excès de xylidine.

2. *Azotate de cadmium et métaxylidine.* — L'azotate de cadmium en solution aqueuse, concentrée, chaude, est traité par un excès de xylidine en solution alcoolique. Par refroidissement et évaporation, la masse se prend presque entièrement en petits cristaux brillants, plats, ayant, avec une légère teinte jaunâtre, l'apparence de l'iodure de cadmium. Ils ont pour formule :

$$(AzO^3)^2Cd\,(C^7H^9Az)^2.$$

	Trouvé.	Calculé.
Cd	23,58	23,43
C	40,22	40,17
H	4,56	4,60
Az	11,66	11,71
O	20,08 par diff.	20,09
	100,00	100,00

Ces cristaux sont solubles dans l'eau, qui les décompose en même temps. Une grosse goutte huileuse se rassemble au fond du vase. On perçoit en même temps une forte odeur de xylidine, surtout avec l'eau chaude.

La chaleur les décompose aussi : ils commencent à fondre en une masse brune qui s'enflamme bientôt et tout à coup déflagre très vivement en donnant un résidu brun pulvérulent d'oxyde de cadmium.

3. *Azotate de zinc et xylidine.* — L'azotate de zinc en solution aqueuse est mis en contact avec de la xylidine : cette dernière se rassemble en une couche huileuse à la surface de la solution. Si l'on abandonne à elle-même cette réaction pendant longtemps, un mois et davantage, à la surface de séparation, on voit se former des cristaux qui pénètrent peu à peu toute la masse de la xylidine, et l'on peut alors recueillir un corps dont la composition répond à la formule :

$$(AzO^3)^2Zn(C^7H^9Az)^2.$$

	Trouvé.		Calculé.
Zn	15,16		15,08
C	44,60		44,54
H	5,19		5,10
Az	2,91		12,99
O	22,14	par diff.	22,29
	100,00		100,00

Ces cristaux, secs, durs, ressemblent à des octaèdres; ils sont solubles dans l'eau sans décomposition, non solubles dans l'alcool. Soumis à l'action de la chaleur, sans fondre, ils s'enflamment quand les vapeurs de xylidine, s'échauffant, s'échappent en assez grande abondance; puis tout à coup ils déflagrent avec une flamme très brillante.

4. *Sulfate d'argent et métaxylidine.* — La xylidine est versée sur la poudre obtenue en pulvérisant le sulfate d'argent; il y a une réduction partielle, trahie par un changement de teinte : la couleur devient plus foncée. On abandonne le tout et, au bout de quelques jours, on peut constater que la surface du liquide surnageant qui a été

versé en excès, est recouverte d'une croûte cristalline formant comme une carapace, constituée par des plaques de très fins cristaux rayonnant autour de divers centres. Si l'on enlève cette croûte et qu'on la sèche sur une plaque poreuse, on obtient une masse de très légères aiguilles soyeuses, blanches. Elles brunissent légèrement à l'air. Elles sont insolubles dans l'eau, qui les décompose. L'alcool fait de même en leur enlevant la base constituante, et la liqueur devient laiteuse. Une faible élévation de température les décompose aussi, chassant la xylidine, qui peut s'enflammer à température suffisamment élevée.

Leur composition répond à la formule :

$$SO^4Ag^2(C^7H^9Az)^2,$$

les rapprochant ainsi des composés du sulfate d'argent obtenus avec l'aniline et la toluidine.

	Trouvé.	Calculé.
Ag	39,04	38,98
SO^4	17,39	17,32
C	14,69	34,65
H	4,01	3,97
Az	5,03	5,08
	100,16	100,00

5. *Azotate d'argent et métaxylidine.* — L'azotate d'argent pulvérisé mis au contact de la métaxylidine fait prise, en augmentant de volume. Si l'on abandonne la réaction à elle-même, on retrouve plus tard la matière qui a considérablement foisonné et qui est alors constituée par un amas de petits cristaux disposés en houppes, et brillants. On exprime entre deux plaques poreuses l'excès de xylidine et l'on obtient ainsi la matière cristallisée et sèche. Si l'on veut obtenir ces cristaux en longues aiguilles, on peut mettre la matière obtenue en solution dans l'eau tiède et filtrer, puis, laisser lentement refroidir le liquide. Il y a réduction partielle avec le temps, la liqueur brunit, mais on obtient sur les parois du vase

de longs cristaux blancs, en même temps que la réduction a laissé déposer sur la paroi une mince couche d'argent miroitant. Ces cristaux sont un peu solubles dans l'eau froide; dans l'eau chaude, la réduction est complète, le tube où l'on fait la dissolution est argenté. L'alcool décompose la matière en en séparant la base.

Ce corps est détruit par la chaleur; il devient rapidement noir à la lumière. Avec le temps, cette transformation a néanmoins lieu dans l'obscurité complète.

Sa composition, analogue à celle des corps formés par l'aniline et la toluidine, peut être représentée par la formule :

$$AzO^3Ag\,(C^7H^2Az)^2.$$

	Trouvé.		Calculé.
Ag	26,18		26,21
Az	45,58		46,60
C	5,31		5,34
H	10,09		10,19
O	11,84	par diff.	11,66
	100,00		100,00

G. — Bases substituées et sels haloïdes.

On pouvait se demander si cette propriété de se combiner aux sels métalliques appartenait aux bases organiques proprement dites seules, ou bien si, ayant substitué dans le noyau benzénique plusieurs groupements étrangers, la propriété subsisterait. On sait que les ammoniaques substituées donnent des composés analogues à ceux que donne l'ammoniaque (Jarry, Bonnefoi) avec les sels métalliques.

M. Delépine avait étudié certains de ces composés (¹) avec l'hexaméthylène diamine et le carbonate d'argent.

J'ai pu, avec quelques sels qui m'avaient servi dans les expériences précédentes, préparer des composés nouveaux.

1. *Chlorure de cadmium et monoéthylaniline.* — En

(¹) *Comptes rendus*, t. II; 1894.

agitant longtemps une dissolution aqueuse de chlorure de cadmium concentrée, avec une dissolution alcoolique de monoéthylaniline, on obtient un précipité qui augmente de plus en plus par l'agitation. Sur les parois se déposent bientôt de petites houppes cristallines d'un composé de formule

$$CdCl^2(C^8H^{11}Az)^2.$$

La monoéthylaniline a effectivement pour formule brute $C^8H^{11}Az$: c'est ainsi un isomère de la xylidine; mais, développée, sa constitution est représentée par le schéma :

$$Az\begin{cases}H\\C^2H^5\\C^6H^5\end{cases}$$

qui montre sa relation avec l'ammoniaque

$$Az\begin{cases}H\\H\\H\end{cases}$$

L'analyse m'a donné :

	Trouvé.	Calculé.
Cd	26,31	26,35
Cl	16,62	16,70
C	45,22	45,17
H	5,12	5,17
Az	6,59	6,61
	99,86	100,00

Ce corps brillant est légèrement teinté de brun; il est décomposé par l'eau en même temps qu'il s'y dissout : on perçoit une forte odeur du corps volatil qui s'échappe.

L'action de la chaleur sur lui est analogue à celle déjà maintes fois constatée : perte de base, d'abord, ensuite inflammation et décomposition totale à une température suffisamment élevée.

2. *Bromure de cadmium et monoéthylaniline.* — Les conditions de formation de ce composé sont identiques à celles du corps précédent, ses propriétés sont les mêmes : il en est jusqu'à l'apparence qui n'en diffère pas. L'action

de la chaleur est semblable, seule l'eau paraît ne pas se comporter de la même façon. Tandis que tout à l'heure la solution se faisait difficilement, dans ce cas la solution est plus acile, accompagnée toutefois de l'odeur qui trahit une décomposition partielle.

La composition du sel obtenue :

	Trouvé.	Calculé.
Cd................	21,85	21,79
Br................	31,02	31,12
C................	37,09	37,35
H................	4,22	4,28
Az................	53,4	5,46
	99,61	100,00

conduit à la formule suivante :

$$CdBr^2(C^8H^{11}Az)^2.$$

3. *Iodure de cadmium et monoéthylaniline.* — Même préparation que pour les sels halogénés précédents, mais le composé, ici, ressemble au sel de cadmium qui lui a donné naissance; il est cristallisé en tablettes brillantes extrêmement petites. Sa composition répond à la formule :

$$CdI^2(C^8H^{11}Az)^2$$

	Trouvé.	Calculé.
Cd................	18,36	18,42
I................	41,79	41,77
C................	31,64	31,58
H................	3,76	3,61
Az................	4,57	4,62
	100,12	100,00

Ce sel est beaucoup plus soluble que les sels formés par les chlorures et bromures de cadmium, sa décomposition par la chaleur est aussi plus facile.

H. — Bases substituées et sels oxygénés.

Je n'ai pu réussir à obtenir de combinaison de cette base et des sels oxygénés; seul l'azotate d'argent s'est combiné, donnant le composé suivant :

Azotate d'argent et monoéthylaniline. — L'azotate

d'argent en solution alcoolique est refroidi très énergiquement; on y verse goutte à goutte la base en agitant constamment. La réduction se fait partiellement au bout d'un certain temps, même à cette basse température. La réduction devient plus complète lorsqu'on laisse la température s'élever et la liqueur devient noire. Mais si l'on active l'évaporation, au milieu de l'enduit boueux noir qui tapisse les parois et qui est formé d'argent réduit, on aperçoit de petits cristaux jaunâtres transparents ayant la forme de tablettes rectangulaires, et qui résultent de la combinaison de ces deux corps. Leur formule est la suivante :

$$AzO^3Ag(C^8H^{11}Az)^2,$$

Elle est analogue à celle déjà trouvée pour la combinaison anilique, se rapprochant ainsi de la combinaison ammoniacale correspondante :

	Trouvé.	Calculé.
Ag...........	26,17	26,21
C............	46,71	46,60
H............	5,40	5,34
Az...........	10,01	10,19
O............	11,71 par diff.	11,66
	100,00	100,00

Ces tablettes sont très peu solubles dans l'eau froide; par élévation de température elles sont décomposées par elle et la teignent en brun, il en est de même pour l'alcool; la liqueur passe au bleu foncé, puis au vert et au violet. Il y a dépôt d'argent sur les parois du vase. A feu nu, la décomposition est vive et le corps déflagre.

NOUVEL INDICATEUR POUR L'ACIDIMÉTRIE. SON APPLICATION AU DOSAGE DES CARBONATES ALCALINS ET DE L'ACIDE BORIQUE;

PAR M. JULES WOLFF.

Quand on dissout de l'acide salicylique dans un excès de soude au dixième et que l'on ajoute quelques gouttes

de perchlorure de fer étendu, on remarque les phénomènes suivants lorsqu'on neutralise la soude en excès par de l'acide sulfurique à 10 pour 100. La liqueur, jaune clair et transparente au début, prend, lorsque la soude est saturée, une coloration rouge sang, puis passe au violet foncé, enfin la teinte pâlit et disparaît, le liquide redevient clair. Un excès d'acide amène la précipitation de l'acide salicylique. C'est à la suite de nombreuses observations que nous avons trouvé que la coloration rouge sang correspondait au point de saturation de la soude par l'acide. La sensibilité de la réaction s'accroît avec la dilution des liqueurs. En effet, plus nos solutions acides et alcalines devenaient faibles, plus la réaction devenait sensible; elle est encore très sensible avec des solutions $\frac{N}{10}$ de soude et d'acide sulfurique ou chlorhydrique. En opérant avec des solutions normales ou $\frac{N}{10}$ de soude et d'acide sulfurique additionnées de salicylate de fer rouge, rendu sensible à l'aide de ces mêmes solutions, nous avons constaté qu'une seule goutte de soude ou d'acide produisait un virage très net au moment précis de la saturation.

Les solutions étaient très exactement titrées à l'aide de la phtaléine du phénol et correspondaient parfaitement volume à volume. On suivra bien les différentes phases de l'opération en versant, dans un vase contenant de 50^{cc} à 70^{cc} d'eau distillée, 10^{cc} d'acide sulfurique normal, ajoutant l'indicateur, puis goutte à goutte la solution de NaOH.

Le liquide, d'abord incolore, au fur et à mesure de la neutralisation de l'acide par la soude se colore en violet clair, puis la coloration s'accentue, devient de plus en plus intense et enfin passe rapidement au jaune garance et au jaune clair, une seule goutte fait passer la teinte garance à la teinte jaune. La teinte jaune indique le commencement de l'alcalinité. Au bout de quelques instants, la nuance jaune repasse spontanément au jaune garance. *Ce changement* est dû à l'acide carbonique.

Nous nous sommes assuré de ce fait en ajoutant, dans deux solutions préparées de la même façon, un petit excès de soude de manière à les faire virer au jaune persistant. Dans l'une, à l'aide d'un tube de verre, nous insufflons de l'air chargé de l'acide carbonique provenant de la respiration, et au bout de quelques minutes nous voyons le liquide se colorer en jaune foncé, puis en rouge garance. Cette nuance persiste, même en présence d'un grand excès d'acide carbonique. La solution témoin, pendant ce temps, n'a pas changé; elle est restée jaune clair. L'eau ordinaire (qui est toujours calcaire) fait virer la solution garance au jaune clair. Après avoir essayé l'action de divers acides sur notre indicateur, nous avons constaté qu'il est très sensible aux acides sulfurique, chlorhydrique, nitrique, bromhydrique, iodhydrique; il est encore sensible aux acides valérianique, acétique et formique, mais il est à peine sensible aux acides tartrique et citrique, il n'est pas sensible aux acides carbonique, sulfureux, arsénieux, borique.

Sa sensibilité vis-à-vis des bases alcalines est très grande. Avec les acides phosphorique et fluorhydrique, la coloration violette ne se produit pas et l'on ne peut même titrer de l'acide sulfurique ou tout autre acide en leur présence. Comme le réactif est très sensible à la plupart des acides minéraux et aux bases alcalines, il peut très bien servir aux essais acidimétriques ordinaires. La présence du sulfate d'ammoniaque dans les liqueurs ne nuit pas à la netteté du virage, contrairement à ce qui se produit avec la phtaléine du phénol.

Dans un titrage acidimétrique ordinaire on ne s'arrêtera qu'à la teinte jaune clair, qui indique exactement le commencement de l'alcalinité.

Quant à la nature exacte de notre réactif, nous n'avons pu la déterminer avec certitude. Aussi n'est-ce qu'en observant un certain nombre de faits et en les coordonnant que nous avons été amené à établir une formule convenable pour notre indicateur. Nous avons appris récem-



ment qu'en 1875 M. le Dr Weishe a préconisé l'emploi du salicylate de fer (*Journal für praktische Chemie*) pour l'acidimétrie. L'indicateur dont il se sert est loin d'avoir la sensibilité du nôtre et ne permet pas d'effectuer des titrages en retour.

Lorsqu'on verse, dans une solution concentrée de salicylate de soude, du perchlorure de fer étendu en ayant soin de maintenir la liqueur neutre, on observe d'abord une coloration rouge intense; puis, l'addition d'une quantité croissante de perchlorure amène la formation d'un précipité brun rougeâtre. Ce précipité a été recueilli sur un filtre, lavé à l'eau et à l'éther, puis examiné. Une partie de ce précipité a été séchée, pesée et calcinée. Le poids d'oxyde ferrique obtenu répond sensiblement à la formule du salicylate ferrique.

Ce composé est insoluble dans l'eau et à la température ordinaire, mais à l'ébullition il se décompose lentement en colorant l'eau en violet rose, il est insoluble dans l'alcool bouillant et l'éther. Les acides sulfurique et chlorhydrique très étendus le décomposent en produisant la coloration violette caractéristique des sels ferriques avec l'acide salicylique. La soude et le carbonate de soude, même très étendus, le décomposent avec précipitation d'oxyde de fer. Le salicylate de soude le dissout à une douce chaleur en produisant la coloration rouge sang caractéristique. Si, en opérant en liqueur étendue, on précipite le fer par la soude et qu'ensuite on rend acide par quelques gouttes d'acide sulfurique très étendu, la coloration violette caractéristique n'apparaîtra pas au début et ne se développera que très lentement, car l'acide sulfurique très dilué ne dissout que difficilement l'oxyde de fer en suspension dans le liquide. Si à ce moment on ajoute à la liqueur du salicylate de soude, la coloration rouge caractéristique se produira aussitôt; cette coloration passe au violet par une trace d'acide et au jaune par une trace de soude. On remarquera aussi qu'en présence d'un

excès de salicylate de soude, l'oxyde de fer ne précipite plus en liqueur alcaline. Le salicylate de soude joue donc un rôle très actif dans les réactions qui s'opèrent et se trouve par là tout indiqué pour entrer dans la composition de notre indicateur.

En résumé, l'indicateur paraît répondre par son mode de formation au salicylate double de sodium et de fer, qu'il ne nous a pas été possible d'obtenir jusqu'à présent à l'état cristallisé, mais dont nous poursuivons actuellement l'étude.

Nous insisterons aussi sur la particularité que présente notre indicateur de se décolorer en présence d'un excès d'acide. On pourra, dans bien des cas, se guider sur cette propriété et éviter ainsi d'ajouter dans les liquides soumis à l'analyse un trop grand excès d'acide.

PRÉPARATION DU RÉACTIF.

Faire dissoudre environ 6^{gr} de salicylate de soude dans 25^{cc} d'eau distillée, ajouter goutte à goutte du perchlorure de fer étendu (solution de Fe^2Cl^6 de *densité :* 1280 étendue au vingtième) jusqu'à ce qu'un léger trouble persiste, filtrer, étendre avec de l'eau distillée à 200^{cc}.

Diviser la liqueur en deux portions égales que l'on rendra sensibles séparément. Pour mieux apercevoir le virage des teintes, on verse le liquide dans deux vases cylindriques à grand diamètre. On aura ainsi une faible épaisseur de liquide et beaucoup de transparence, on place les vases sur du papier blanc et l'on a soin d'opérer au jour. Ces dispositions étant prises, on procédera au virage des teintes et l'on opérera de façon que l'une des portions corresponde au virage par la soude (c'est-à-dire à l'orange foncé) et l'autre au virage par l'acide (c'est-à-dire au rouge) [1]. On mélange alors les deux liqueurs et l'on y fait

---

[1] On verra mieux le virage en se servant de solution de soude et d'acide sulfurique à $\frac{1}{10}$. Puis on prendra des solutions N et $\frac{N}{2}$. L'œil s'y habituera très vite.

dissoudre 10^{gr} de salicylate de soude en poudre. On a ainsi un réactif concentré et sensible dont on prélèvera environ de $\frac{1}{2}$ à 1^{cc} pour les essais.

On opérera plus rapidement en faisant dissoudre 2^{gr} d'acide salicylique dans 10^{cc} de soude au $\frac{1}{10}$. On ajoutera 90^{cc} d'eau distillée et 5^{cc} de la solution de perchlorure de fer étendu au $\frac{1}{20}$ indiqué plus haut. Rendre sensible et ajouter 4 à 5^{gr} de salicylate de soude en poudre. On obtiendra également un réactif sensible en dissolvant à chaud dans une dissolution concentrée de salicylate de soude ou d'ammoniaque, de l'hydrate de peroxyde de fer fraîchement précipité.

Nous avons voulu voir si, par analogie, les homologues de l'acide salicylique et les acides phénols contenant un groupe OH voisin du groupe COOH et donnant une coloration intense par les sels ferriques, seraient susceptibles de fournir des indicateurs jouissant de propriétés analogues ou différentes du précédent. Nos essais ne nous ont pas donné des résultats bien satisfaisants, et parmi les composés que nous avons examinés, les acides résorcyliques β et γ sont les seuls qui se comportent comme l'acide salicylique.

APPLICATION DE L'INDICATEUR AU DOSAGE DES CARBONATES DE SOUDE ET DE POTASSE.

Nous avons vu, au cours de ce travail, que l'acide carbonique n'a pas d'action sur l'indicateur et que même un très grand excès de ce gaz n'altère pas la coloration rouge garance du salicylate ferrique. Nous avons mis à profit cette propriété pour faire des titrages alcalimétriques. La détermination de *l'alcalinité se fait à froid* et les essais ont porté sur des solutions concentrées et étendues. Pour les solutions concentrées nous nous servons de soude normale; pour les solutions de moindre concentration, de soude $\frac{N}{2}$, et pour les solutions étendues, de soude $\frac{N}{10}$. Dans ce dernier cas, il ne faudra employer que très peu de réactif.

Les solutions alcalines se colorent en jaune par l'indicateur, puis à mesure que CO^2 se dégage, elles rougissent et enfin, dès que SO^4H^2 est en léger excès, passent au rose violacé et au violet. Ce n'est donc qu'après que l'acide sulfurique a saturé la soude ou la potasse que la coloration violacée apparaît; on considérera alors l'opération comme terminée. Pour nous rendre compte de la valeur de cette méthode, nous avons fait des essais comparatifs en nous servant comme indicateur du tournesol, et nous avons opéré à l'ébullition comme d'ordinaire. Les résultats ont été les suivants :

	Salicylate.			Tournesol.	
N....	29,6	25,5	N....	29,8	25,7
$\frac{N}{2}$...	15,4	12,3	$\frac{N}{2}$...	15,55	12,4
$\frac{N}{10}$...	7,9	10,9	$\frac{N}{10}$...	7,55	11,1

APPLICATION DE L'INDICATEUR AU DOSAGE DE L'ACIDE BORIQUE DANS LES BORATES ALCALINS ET ALCALINO-TERREUX.

La détermination de l'acide borique dans les borates a présenté longtemps de sérieuses difficultés, parce qu'il n'existait pas de procédé permettant, en présence d'acide libre, de neutraliser l'excès d'acide minéral ayant servi à mettre l'acide borique en liberté. M. Jones a récemment proposé une méthode dans laquelle il neutralise l'acide sulfurique par un mélange d'iodure et d'iodate de potassium qui n'a pas d'action sur l'acide borique. L'acide borique libre est titré par la soude en présence de petites quantités de mannite. On se sert comme indicateur de la phtaléine du phénol (1).

Plus récemment, M. Alfred Stock (2) a repris l'étude de cette réaction et il a été conduit à lui faire subir quelques modifications.

(1) *American Journal of Science*, t. VII, p. 147, et t. VIII, p. 127.
(2) *Comptes rendus*, t. CXXX, p. 516; 1900.

Ayant appliqué la méthode de M. Jones dans l'analyse de certains borures, il n'obtint pas de résultats satisfaisants et, bien qu'il employât de la soude décarbonatée par $BaCl_2$, les valeurs trouvées pour l'acide borique dépassèrent au moins de 1 pour 100 la quantité réelle de ce dernier et, de plus, le virage de la phtaléine n'était jamais bien net. M. Stock trouva qu'en employant des réactifs dont on avait complètement chassé l'acide carbonique par ébullition et qu'en faisant bouillir la solution acidulée de l'acide borique un quart d'heure au réfrigérant à reflux, on évitait les causes d'erreur. Les chiffres qu'il obtint furent absolument exacts, même lorsque le volume du liquide était de beaucoup supérieur à 50^{cc}, volume que d'après M. Jones, on ne devrait pas dépasser ponr avoir de bons résultats. Il suffit, d'après M. Stock, d'augmenter la quantité de mannite proportionnellement au volume du liquide.

Nous avons abordé le problème d'une autre manière et le procédé que nous employons a l'avantage d'être simple et rapide. Une solution quelconque d'acide borique, additionnée d'un volume connu d'acide sulfurique ou chlorhydrique titré, colorée par notre indicateur, vire très nettement au moment précis de la saturation de l'un ou de l'autre de ces acides par la soude, en passant du violet au ton orangé de la garance, teinte qui persiste en présence d'un excès d'alcali. Lorsque l'acide sulfurique est en grand excès, l'addition de l'indicateur ne produit d'abord pas de coloration; celle-ci ne se développe qu'au fur et à mesure de la saturation de l'acide par la soude.

Donnons à titre d'exemple l'expérience suivante :

On dissout 7^{gr},387 de borax cristallisé

$$(Na^2Bo^4O^7 + 10\,H^2O)$$

dans l'eau distillée, on étend à 200^{cc} (liqueur A); on prélève 20^{cc} qu'on additionne d'un excès d'acide sulfurique à $\frac{1}{10}$, puis en présence de l'indicateur, on neutralise SO^4H^2 par la soude normale. La liqueur, incolore au début, passe

au violet clair, puis la nuance s'accentue, et enfin le virage caractéristique se produit; à ce moment on ajoute 20^{cc} de glycérine et quelques gouttes de phtaléine du phénol, puis on titre l'acide borique à l'aide de la soude normale.

Au début la liqueur se colore en rose (la glycérine étant légèrement acide agit sur le salicylate), puis elle s'éclaircit de plus en plus à mesure que l'on ajoute de la soude. Enfin le virage de phtaléine se produit très nettement.

Employé : $7^{cc},8$ de soude normale qui correspondent (le coefficient de l'acide borique étant de 0,062) à

$$7,8 \times 0,062 = 0,4836$$
0,4836 pour 20^{cc},
4,836 pour 200^{cc}.
Trouvé : 4,836 Calculé : 4,795.

L'erreur n'est donc pas de $\frac{1}{2}$ pour 100.

Il faut tenir compte de l'acidité de la glycérine. On la détermine séparément en additionnant la glycérine d'un volume d'eau égal à celui qui a servi dans l'expérience. Cette acidité correspond à $0^{cc},1$ de la soude normale. On la retranche du nombre de centimètres cubes employés pour le titrage.

D'autres analyses nous ont donné les résultats suivants :

			Acide borique	
		Borax pesé.	trouvé.	calculé.
(Prélevé 25^{cc}).	Dans 200^{cc}.	11,009	7,142	7,146
»	»	11,073	7,26	7,196
»	»	9,6805	6,29	6,15
»	»	9,453	6,156	6,136
»	»	1,001	0,714	0,719

Dans la dernière expérience nous avons opéré le dosage avec de la soude $\frac{N}{10}$. (Il est très important de déterminer de nouveau l'acidité du mélange d'eau et de glycérine à l'aide de la solution $\frac{N}{10}$.)

Pour compliquer un peu l'expérience, nous dissolvons dans 100^{cc} de *liqueur* A, 7 à 8^{gr} de sulfate d'ammoniaque

et nous étendons à 200. Nous prélevons 50^{cc} et, après avoir ajouté un excès de soude, nous chauffons à l'ébullition jusqu'à complet dégagement de l'ammoniaque, puis nous rendons de nouveau la liqueur acide par un excès d'acide sulfurique.

Nous chauffons vingt minutes au bain-marie vers 80° pour chasser CO^2 et nous continuons l'opération comme plus haut.

Employé : $9^{cc},7$ de soude normale,

$$9,7 \times 0,062 = 0,6014 \; BO^3H^3 \text{ pour } 50^{cc},$$
$$0,6014 \times 8 = 4,8112.$$

Trouvé : 4,811 Calculé : 4,795

Plusieurs essais faits dans les mêmes conditions ont fourni des résultats identiques.

Nous venons d'envisager le cas le plus général de l'analyse d'un borate. Si le produit ne contenait comme impuretés que du sulfate d'ammoniaque et des matières éliminables par filtration, l'analyse du borax se réduirait à un simple titrage alcalimétrique, d'une exécution facile et rapide. Nous avons fait quelques essais en nous plaçant à ce point de vue et nos résultats ont été satisfaisants.

Nous versons dans une dissolution de borax un excès d'acide sulfurique normal dont nous mesurons exactement le volume, et nous titrons en présence de l'indicateur l'acide qui ne s'est pas combiné à la soude du borax. Nous aurons, par différence, la soude combinée à l'acide borique.

Exemple. — Employé : $11^{gr},073$ de borax dans 200^{cc} d'eau, prélevé 50^{cc}, ajouté $24^{cc}9 \; SO^4H^2$ normal, puis titré en présence de l'indicateur.

Employé : $10^{cc},4$ de soude N,

$$24,9 - 10.4 = 14,5 = 0,580 \; NaOH.$$

Or

$Na^2B^4O^7 + 10H^2O$ correspondent à $2 \; NaOH$

382 80

382 0,580

Trouvé : 11,076 Calculé : 11,073

Sur la même prise d'essai, nous avons fait un dosage direct d'acide borique en présence de 40^{cc} de glycérine et de quelques gouttes de phtaléine.

Trouvé : 7,26 Calculé : 7,19.

Autres essais :

Borax pesé	11,009
Borax trouvé	11,078
Acide borique trouvé	7,142
BoO^3H^3 calculé	7,146
Borax pesé	1,101
Borax trouvé	1,100
Acide borique trouvé	0,714
BoO^3H^3 calculé	0,719

Ce dernier essai a été fait sur une solution 10 fois plus étendue que la précédente et nous avons employé pour les deux titrages de la soude $\frac{N}{10}$.

On appliquera avec avantage cette méthode lorsqu'on voudra faire l'analyse rapide d'un mélange de borax et d'acide borique.

Exemple : Mélange contenant

Borax	12,590
Acide borique	3,732
Borax trouvé	12,606
Acide borique total trouvé	12,015
» calculé	11,904
Acide borique libre par différence trouvé	3,832

Autre essai : Mélange contenant

Borax	4,480
BoO^3H^3	4,557
Borax trouvé	4,431
Acide borique total trouvé	7,489
» calculé	7,465
Acide borique libre par différence trouvé	4,613

Lorsqu'on jette un coup d'œil sur les chiffres fournis par nos analyses, on s'aperçoit que les valeurs trouvées pour l'acide borique dépassent la quantité réelle de ce acide de 0,5 à 1 pour 100.

Guidé par les observations de M. Stock et mettant à profit la propriété que possède notre indicateur de révéler la présence d'un très petit excès d'acide sulfurique ou chlorhydrique en présence d'acide borique libre, nous avons modifié notre manière d'opérer de la façon suivante :

Le borate de soude est dissous dans l'eau distillée bouillie. On prélève 25^{cc} de liquide et, après avoir ajouté $0^{cc},5$ de l'indicateur, on verse goutte à goutte dans la liqueur de l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau. Lorsqu'on a atteint la coloration violette, on ajoute avec précaution de la soude normale jusqu'à ce qu'une seule goutte détermine le virage jaune garance. Comme on le voit, on n'emploie ainsi que fort peu de liquide.

On verse à ce moment dans la liqueur 20^{cc} de glycérine pure et quelques gouttes d'une solution concentrée de phtaléine; puis on titre à l'aide de la soude normale. Le virage de la phtaléine est très net.

Nous avons fait des essais comparatifs avec de la soude normale non décarbonatée et de la soude N décarbonatée par $BaCl^2$; mais nous n'avons pu observer la moindre différence dans les résultats obtenus. Lorsqu'on emploie de l'acide sulfurique pour mettre l'acide borique en liberté, le précipité de sulfate de baryte qui se produit en versant la soude décarbonatée dans la solution borique empêche de voir bien nettement le virage de la phtaléine.

Nous préférons donc nous servir de soude normale ordinaire. Lorsqu'on emploie de l'acide chlorhydrique pour mettre BoO^3H^3 en liberté, on peut employer sans inconvénient de la soude décarbonatée. Nous avons également fait des essais comparatifs avec les deux soudes N en présence de chlorures au lieu de sulfates (nous n'étions donc plus gêné par le précipité) et nos résultats ont été identiques.

Donnons à titre d'exemple l'expérience suivante :

On dissout $9^{gr},491$ de borax cristallisé dans 200^{cc} d'eau *bouillie;* on prélève 25^{cc}; on ajoute $0^{cc},5$ de l'indicateur,

on verse goutte à goutte SO^4H^2 jusqu'à coloration franchement violette; on ajoute NaOH jusqu'au virage; on verse 20^{cc} de glycérine dans la liqueur, puis on titre à l'aide de soude normale, en présence de quelques gouttes de phtaléine concentrée. Employé : $12^{cc},5$.

Acidité du mélange d'eau et de glycérine : 0,1.

$$12,5 - 0,1 = 12,4$$
$$12,4 \times 0,062 = 0,7688$$
$$0,7688 \times 8 = 6,150$$

Trouvé : 6,150 Calculé : 6,160.

Les essais comparatifs avec de la soude carbonatée et décarbonatée nous ont fourni des résultats identiques.

ANALYSE DU BORATE DE CHAUX.

L'acide borique se rencontrant fréquemment dans la nature combiné à la chaux, nous avons pensé qu'il serait intéressant d'appliquer notre procédé au dosage de l'acide borique dans un borate de calcium.

Nous opérons de la façon suivante :

Environ $2^{gr},5$ de borate de chaux sont introduits dans une petite fiole conique en verre de Bohême; on ajoute 40^{cc} d'eau distillée, puis en présence de l'indicateur on ajoute 1^{cc} de HCl pur concentré; on chauffe quelques instants au bain-marie.

La matière se dissout bientôt et la liqueur se colore en violet; si la quantité de HCl n'est pas suffisante, la coloration rouge reparaît et la dissolution n'est pas complète. On rajoute alors HCl goutte à goutte jusqu'à ce que tout soit dissous. La coloration violette reparaît alors et persiste. Il ne faudra pas autant que possible dépasser ce point.

On a ainsi une solution d'acide borique ne renfermant que très peu de HCl en excès. Lorsque la dissolution est complète, on fait bouillir cinq minutes au réfrigérant à reflux. Si la fiole est graduée, on complète à 100^{cc} avec de l'eau bouillie, sinon on transvase le liquide dans un petit ballon jaugé de 100^{cc}. On lave à l'eau bouillie et l'on com-

plète le volume avec la même eau. On refroidit, on affleure à froid et l'on prélève 25^{cc} pour les essais.

On achève le dosage comme d'habitude.

Exemple : pesé $2^{gr},529$ borate de calcium pur (B^4O^7Ca) délayé dans 40^{cc} eau; ajouté indicateur et $1^{cc},5$ HCl: chauffé quelques minutes au bain-marie jusqu'à dissolution complète, puis fait bouillir cinq minutes au réfrigérant à reflux. Complété à 100 avec eau bouillie, refroidi et affleuré. Prélevé 25^{cc}; ajouté quelques gouttes indicateur et neutralisé avec NaOH normale ajoutée goutte à goutte; après virage, ajouté 20^{cc} glycérine, quelques gouttes de solution concentrée de phtaléine et titré à la soude N.

Employé : $11^{cc},3$.

Acidité glycérine : 0,1.

$$11,3 - 0,1 = 11,2 \qquad 11,2 \times 0,062 \times 4 = 2,777\ BO^3H^3.$$

Le borate de calcium contenait

CaO.....................	16,2 pour 100
Eau.....................	21,8 pour 100
	38,0

$$100 - 38 = 62 \text{ pour 100 de } Bo^4O^6.$$

Or

Bo^4O^6	correspondent à	$4Bo^3H^3$
Bo^2O^3	»	$2Bo^3H^3$
70	»	124
62	»	x

$$x = \frac{124 \times 62}{70} = 109,8.$$

100^{gr} de notre borate	correspondent à	109,8 de Bo^3H^3
2,529	»	x

$$x = \frac{109,8 \times 2,529}{100} = 2,776.$$

Trouvé : 2,777 Calculé : 2,776.

Voici deux analyses faites en employant de l'eau non bouillie et un excès d'acide HCl :

			Trouvé.	Calculé.
Borate de calcium pesé.	1,594	Bo^3H^3	1,736	1,650
» » pesé.	7,076	»	7,812	7,769

ÉTUDE DE QUELQUES COMPOSÉS FORMÉS PAR CERTAINS SELS AVEC DES AMINES OU DES BASES DE LA SÉRIE PYRIDIQUE;

PAR M. DANIEL TOMBECK.

II.

J'ai étudié dans un Mémoire précédent (*Ann. de Chim.*, 7ᵉ série, t. XXI, p. 383) les combinaisons que les sels métalliques forment avec certaines amines aromatiques. J'examinerai ici des composés de même genre que j'ai obtenus avec des sels d'amines et avec des bases de la série pyridique.

A. — SELS DOUBLES.

Les sels de l'ammoniaque formés par la combinaison de cette dernière avec les hydracides s'unissent aux composés d'un grand nombre de métaux (chlorures, bromures, iodures de Mg, de Zn, Co, Cu, de Hg, ...). Il était vraisemblable que les bases organiques se comporteraient de même, et donneraient des sels doubles par union de leurs composés halogénés, avec les sels correspondants de métaux convenablement choisis.

En étudiant l'action des bases organiques sur les iodures, Wohl (1) prépara le composé formé par l'iodhydrate de toluidine avec l'iodure de zinc, l'iodure de cadmium et l'iodure de mercure. M. Destrem (2) prépara, en 1878, le composé du chlorure de cuivre avec le chlorhydrate d'aniline. Græffinghoff (3) signala la combinaison du chlorure de zinc avec le chlorhydrate de toluidine. Saglier (4),

(1) WOHL, *Archiv. der Pharmacie*, t. CXCVIII, p. 201; 1892.
(2) DESTREM, *Bull. Soc. chim.*, t. II, p. 482; 1878.
(3) GRÆFFINGHOFF, *J. für praktische Chemie*, t. XCV, p. 221; 1865.
(4) SAGLIER, *Comptes rendus*, t. CVI, p. 1422; 1888.

avec les halogénés cuivreux, prépara la série des sels d'aniline.

J'ai complété cette étude et combiné divers sels dont je m'étais occupé précédemment, avec les sels correspondants des bases organiques.

J'ai obtenu ainsi un certain nombre de composés dont la formule est analogue pour tous : 2 molécules du sel de la base se combinent à 1 molécule du sel considéré : le mode de préparation est aussi le même pour tous, et les corps obtenus jouissent de propriétés physiques et chimiques tout à fait semblables.

Mode général de préparation. — Le sel métallique étant mis en solution aqueuse, concentrée, on verse une quantité de base calculée de façon à former le sel simple : soit 2 molécules de la base pour 1 du sel. Il se forme un précipité abondant; c'est ce que j'ai appelé le *sel simple*. On verse alors, goutte à goutte, l'acide, en agitant constamment jusqu'à la disparition totale du précipité, ce qui se fait avec élévation de température. Il ne reste plus qu'à évaporer rapidement la liqueur, à tirage forcé. Le sel cristallise alors.

1. *Chlorure de zinc et chlorhydrate d'aniline.* — On obtient, par la méthode indiquée, de volumineux cristaux prismatiques incolores, qui, à la longue, se teintent de vert, attirant l'humidité de l'air, très solubles dans l'eau qui ne les décompose pas; beaucoup moins solubles dans l'alcool; leur formule est :

$$ZnCl^2(C^6H^7Az, HCl)^2.$$

	Trouvé.	Calculé.
Zn	16,51	16,45
Cl	36,01	35,95
C	36,40	36,45
H	4,15	4,07
Az	7,10	7,08
	100,17	100,00

La chaleur les décompose complètement.

2. *Bromure de zinc et bromhydrate d'aniline.* — Le sel se présente sous forme de tablettes constituées par des cristaux prismatiques juxtaposés et entrecroisés; ils sont blanc terne, et à la longue se teintent légèrement de bistre; très solubles dans l'eau, la chaleur les décompose en faisant partir l'aniline qu'elle enflamme, puis des fumées d'acide bromhydrique se dégagent, laissant finalement un résidu d'oxyde de zinc.

Leur formule est la suivante :

$$ZnBr^2(C^6H^7Az, HBr)^2.$$

	Trouvé.	Calculé.
Zn	11,11	11,35
Br	55,56	55,84
C	25,10	25,14
H	2,81	2,79
Az	4,76	4,88
	99,44	100,00

3. *Iodure de zinc et iodhydrate d'aniline.* — Ce sont des tablettes rectangulaires, plates, légères, un peu jaunâtres, que l'on obtient avec ce sel, par la méthode générale. Ils s'altèrent facilement en devenant brun foncé. Ils sont solubles dans l'eau et décomposables par la chaleur. Leur formule est

$$ZnI^2(C^6H^7Az, HI)^2.$$

	Trouvé.	Calculé.
Zn	8,50	8,54
I	66,73	66,72
C	19,01	18,93
H	2,15	2,13
Az	3,52	3,68
	99,91	100,00

4. *Chlorure de cadmium et chlorhydrate d'aniline.* — Les cristaux que l'on obtient avec le chlorure de cadmium sont petits, prismatiques, secs et brillants; incolores quand

on vient de les préparer, ils acquièrent avec le temps une légère coloration grisâtre due à une altération dans leur masse. Ils sont solubles dans l'eau, quoique à un degré moindre que le sel correspondant du zinc. La chaleur les décompose.

Leur composition leur assigne la formule :

$$CdCl^2(C^6H^7Az, HCl)^2.$$

	Trouvé.	Calculé.
Cd	25,31	25,33
Cl	32,20	32,12
C	32,62	32,57
H	3,65	3,62
Az	6,27	6,36
	100,05	100,00

5. *Bromure de cadmium et bromhydrate d'aniline.* — Les cristaux obtenus, analogues aux précédents, se teintent en brun avec le temps, attirant fortement l'humidité; ils sont très solubles dans l'eau et sont décomposables par la chaleur qui en chasse l'aniline, l'enflamme et laisse un résidu d'oxyde de cadmium.

Leur composition :

	Trouvé.	Calculé.
Cd	18,51	18,07
Br	51,51	51,59
C	23,13	23,23
H	2,61	2,58
Az	4,46	4,53
	100,22	100,00

conduit à la formule :

$$CdBr^2(C^6H^7Az, HBr)^2.$$

6. *Iodure de cadmium et iodhydrate d'aniline.* — Ce corps est très altérable et, au bout de quelques jours seulement, est complètement noir. Au moment où l'on vient de le préparer ce sont de petits cristaux légèrement bruns, transparents, qui le constituent. Il est extrêmement soluble

dans l'eau. La chaleur le détruit. Sa formule est :

$$CdI^2(C^6H^7Az.HI)^2.$$

	Trouvé.	Calculé.
Cd	13,76	13,87
I	62,87	62,84
C	17,72	17,83
H	2,01	1,99
Az	3,37	3,42
	99,73	100,00

7. *Bromure de zinc et bromhydrate de paratoluidine.* — Ce corps se présente sous la forme de cristaux prismatiques, incolores, volumineux, solubles dans l'eau, altérables à la longue à la lumière, sous l'influence de laquelle ils se teintent de brun ; ils sont décomposables par la chaleur, mais à une température sensiblement plus élevée que ceux précédemment étudiés, car cette toluidine étant solide à la température ordinaire, il faut plus de chaleur pour la volatiliser et, par suite, pour détruire le corps dans la constitution duquel elle entre.

Sa formule est :

$$ZnBr^2(C^7H^9Az, HBr)^2_\beta.$$

	Trouvé.	Calculé.
Zn	10,89	10,81
Br	53,32	53,23
C	27,99	27,96
H	3,47	3,32
Az	4,21	4,68
	99,78	100,00

8. *Iodure de cadmium et iodhydrate de paratoluidine.* — Quand on vient de le préparer, ce corps est constitué par de volumineux cristaux bruns, de près d'un centimètre dans tous les sens, transparents, ressemblant à la blende, peu altérables à l'air ; néanmoins, à la longue, ils se ternissent à la surface. Ils sont très solubles dans

l'eau et peu dans l'alcool ; la chaleur les détruit difficilement, laissant un résidu d'oxyde de cadmium au rouge.

$$Cd\,I^2(C^7H^9Az, HI)^2_\beta.$$

	Trouvé.	Calculé.
Cd	13,52	13,40
I	59,99	60,74
C	20,01	20,11
H	2,40	2,39
Az	3,13	3,36
	99,05	100,00

9. *Chlorure de zinc et chlorhydrate de xylidine.* — Ce corps se présente sous forme d'aiguilles prismatiques assez grosses, jaunâtres et ne s'altérant pas sensiblement avec le temps. Très solubles dans l'eau qui ne les décompose pas. La chaleur les détruit facilement, enflamme la xylidine qui s'échappe en même temps que l'acide chlorhydrique : le résidu est de l'oxyde de zinc.

Sa composition peut être représentée par la formule :

$$Zn\,Cl^2(C^8H^{11}Az, H\,Cl)^2.$$

	Trouvé.	Calculé.
Zn	14,49	14,41
Cl	31,58	31,48
C	42,51	42,57
H	5,39	5,32
Az	6,01	6,22
	99,98	100,00

10. *Bromure de zinc et bromhydrate de xylidine.* — De très petites tablettes jaunes, transparentes, constituent ce corps qui ne s'altère pas à l'air libre, mais qui attire l'humidité. Il est très soluble dans l'eau, moins dans l'alcool. Quand on le chauffe, il commence par fondre en un liquide visqueux qui se boursoufle en laissant partir la

base et l'acide bromhydrique, laissant un résidu léger d'oxyde de zinc.

Sa formule est :

$$ZnBr^2(C^8H^{11}Az, HBr)^2.$$

	Trouvé.	Calculé.
Zn	10,39	10,33
Br	50,90	50,86
C	30,62	30,53
H	3,89	3,81
Az	4,44	4,47
	100,24	100,00

11. *Iodure de zinc et iodhydrate de xylidine.* — Beaucoup moins altérable que le sel correspondant d'aniline ou de toluidine, il se présente sous forme de petites tablettes jaunes, opaques; il a ainsi l'aspect de l'iodoforme. La chaleur le fait fondre en le transformant en un liquide brun qui se décompose à son tour en brûlant; l'oxyde de zinc qui se forme est réduit en partie par le carbone de la xylidine, et l'on perçoit la flamme bleue du zinc volatilisé. Il reste un très léger résidu d'oxyde de zinc. La formule de ce corps est :

$$ZnI^2(C^8H^{11}Az, HI)^2.$$

	Trouvé.	Calculé.
Zn	8,02	7,96
I	62,27	62,15
C	23,72	23,51
H	3,05	2,93
Az	3,29	3,45
	100,35	100,00

Ces cristaux sont solubles dans l'eau, mais pas en très grande quantité.

12. *Chlorure de cadmium et chlorhydrate de xylidine.* — Ce sel se présente sous forme de prismes octaédriques enchevêtrés formant une croûte cristalline, croûte que l'on brise pour les obtenir. Ils se teintent générale-

ment de violet; à la longue ils fondent sous l'influence de la chaleur en se décomposant, et sont solubles dans l'eau. Leur composition répond à la formule :

$$CdCl^2(C^8H^{11}Az, HCl)^2.$$

	Trouvé.	Calculé.
Cd	22,53	22,49
Cl	28,53	28,51
C	38,93	38,55
H	4,92	4,81
Az	5,58	5,64
	100,49	100,00

13. *Bromure de cadmium et bromhydrate de xylidine.* — Ce composé se présente sous forme de prismes tabellaires parfaitement marqués, transparents, souvent groupés autour d'un centre; ils sont volumineux, pouvant atteindre jusqu'à 2^{cm} de long, 1^{cm} de large et plusieurs millimètres d'épaisseur; ils sont très solubles dans l'eau; la chaleur les fait fondre, puis les décompose, laissant un résidu léger d'oxyde de cadmium.

Leur composition est la suivante :

	Trouvé.	Calculé.
Cd	16,63	16,57
Br	47,49	47,32
C	28,56	28,41
H	3,62	3,55
Az	4,04	4,15
	100,34	100,00

ce qui conduit à la formule :

$$CdBr^2(C^8H^{11}Az, HBr)^2.$$

14. *Iodure de cadmium et iodhydrate de xylidine.* — Ce corps est constitué par de fines paillettes jaunes, brillantes, ce qui lui donne l'apparence, à la couleur près, de l'iodure de cadmium; il est décomposé par la chaleur et n'est pas altérable à l'air. Peu soluble dans l'eau froide, il est très soluble, au contraire, dans l'eau tiède. Sa com-

position est la suivante :

	Trouvé.	Calculé.
Cd	13,10	12,97
I	58,82	58,76
C	22,35	22,23
H	2,81	2,78
Az	3,20	3,26
	100,28	100,00

On doit donc lui attribuer la formule :

$$CdI^2(C^8H^{11}Az, HI).$$

J'ai préparé, de plus, un sel double résultant de l'union du chlorure de zinc avec le chlorhydrate de pyridine.

15. *Chlorure de zinc et chlorhydrate de pyridine.* — On sait que la pyridine, versée dans le chlorure de zinc, en solution aqueuse, y détermine un abondant précipité cristallin soluble par élévation de température et laissant déposer par refroidissement de beaux cristaux de formule $ZnCl^2(C^5H^5Az)^2$. (R. Varet.)

Si l'on ajoute goutte à goutte de l'acide chlorhydrique à la liqueur, de façon à redissoudre exactement le précipité formé, et qu'on évapore le liquide clair résultant, on obtient, au bout de quelques jours, de magnifiques cristaux incolores, transparents, qui semblent être des octaèdres. Leur formule est :

$$ZnCl^2(C^5H^5Az, HCl)^2.$$

	Trouvé.	Calculé.
Zn	17,32	17,71
Cl	38,61	38,69
C	32,78	32,69
H	3,27	3,26
Az	7,52	7,65
	99,50	100,00

Ils sont solubles dans l'eau facilement, de même que dans l'alcool, sans décomposition. La chaleur commence par les faire fondre, puis chasse totalement la pyridine;

quand la température est suffisamment élevée, elle s'enflamme et il reste un résidu blanc d'oxyde de zinc.

B. — Action des bases organiques de la série pyridique sur les sels de quelques métaux autres que le cuivre.

Les composés de la pyridine avec les sels halogénés de divers métaux ont été signalés par Lang (1) qui en prépara un certain nombre.

M. R. Varet (2) en fit une étude complète et donna une série de composés de sels d'argent avec cette base.

Lachowicz et Baudrowski (3) combinèrent la picoline au chlorure de zinc.

Groos (4) borna son étude à l'action de la pyridine sur quelques sels de mercure, tant halogénés qu'oxygénés.

Klobb (5) unit la pyridine aux permanganates et enfin Gœbbels (6) s'occupa de la production des sels doubles de picoline, lutidine, collidine et de plomb, tout en se bornant aux chlorures et bromures de ce métal.

Je me suis demandé si, comme l'aniline et ses homologues, les autres termes de la série pyridique ne se combineraient pas à la plupart des sels qui donnent des composés avec les amines aromatiques et que nous avons étudiés précédemment. J'ai réussi à en préparer un certain nombre.

A. — α-Picoline et sels haloïdes.

1. *Bromure de zinc et picoline.* — Une dissolution très concentrée de bromure de zinc, faite dans l'alcool faible, mélangée à une dissolution alcoolique de picoline, donne immédiatement un précipité blanc d'apparence amorphe et partiellement soluble quand on élève la tem-

---

(1) W. Lang, *D. ch. Gesell.*, t. XXI, p. 1578.
(2) Varet, *Bull. Soc. chim.*, t. V, p. 1891. — *Comptes rendus*, t. CXXIV, p. 1155; 1897.
(3) Lachowicz et Baudrowski, *Mon. f. Chim.*, t. IX, p. 510 et suiv.
(4) Groos, *Arch. d. Pharmacie*, t. XXVIII, p. 73.
(5) T. Klobb, *Bull. Soc. chim.*; 1894.
(6) Gœbbels, *D. Ch. Gesell.*, t. XXVIII, p. 792.

pérature; on filtre la liqueur chaude, on l'évapore lentement et, au bout de quelques jours, on voit se déposer sur les parois de petits cristaux blancs, opaques, réunis en masses et dont la composition est représentée par la formule :

$$ZnBr^2(C^6H^7Az)^2.$$

	Trouvé.	Calculé.
Zn................	15,81	15,83
Br................	37,89	38,93
C.................	35,01	35,44
H.................	3,39	3,40
Az................	6,39	6,80
	98,49	100,00

Ces cristaux sont peu solubles dans l'eau, même à l'ébullition, mais à cette température il y a décomposition partielle, car une forte odeur de picoline se fait sentir.

En chauffant avec précaution ce corps au-dessous de 100°, on peut lui faire perdre toute sa base; à plus haute température, il se met à fondre en un liquide brun qui s'enflamme bientôt, et la picoline, en brûlant, entraîne l'acide bromhydrique; il reste un léger résidu d'oxyde de zinc : une partie a été réduite par le carbone de la picoline et le zinc brûle dans la flamme, volatilisé à la température du rouge.

2. *Iodure de zinc et picoline.* — Le mode de préparation de ce corps est analogue à celui qui m'a servi pour le sel précédent. On voit se déposer sur les parois du vase une infinité de petits cristaux blancs, opaques, qui les tapissent sur toute leur surface. Ils ont pour formule

$$ZnI^2(C^6H^7Az)^2.$$

	Trouvé.	Calculé.
Zn................	12,93	12,88
I.................	50,42	50,27
C.................	28,49	28,52
H.................	2,77	2,78
Az................	5,62	5,55
	100,23	100,00

Ils sont presque insolubles dans l'eau, même chaude; cette dernière leur fait subir un commencement de décomposition; si l'ébullition est prolongée plusieurs heures, cette décomposition est totale. La chaleur les détruit entièrement quand elle est suffisamment élevée; à plus basse température, elle leur fait perdre seulement de la picoline; mais cette perte peut arriver à être complète en chauffant assez longtemps.

3. *Chlorure de cadmium et picoline.* — Le chlorure de cadmium est mis en solution aqueuse assez concentrée, on y verse une solution alcoolique de picoline : il se forme un précipité blanc, soluble en partie par élévation de température. On filtre la liqueur chaude, et on l'évapore lentement. Il se forme alors à la longue, sur les parois du vase, une couche continue, formée de petits cristaux microscopiques dont la formule est

$$CdCl^2(C^2H^7Az)^2$$

	Trouvé.	Calculé.
Cd	31,27	30,27
Cl	19,30	19,22
C	38,87	38,95
H	3,66	3,67
Az	8,01	7,89
	101,11	100,00

Ces cristaux sont peu solubles dans l'eau. La chaleur les décompose en chassant la base. Cette perte de substance peut être réalisée, complète, à la température ordinaire, en peu de temps, en plaçant le corps dans le vide. Possédant une tension de dissociation à la température ordinaire, il perd son composant volatil, laissant le chlorure de cadmium.

4. *Bromure de cadmium et picoline.* — Le mélange d'une solution aqueuse du premier corps avec une solution alcoolique du second donne un précipité blanc d'apparence amorphe qui se redissout en partie par élévation de tem-

pérature. Le refroidissement amène le dépôt de très petits cristaux, blancs, soyeux, dont la formule est

$$CdBr^2(C^6H^7Az)^2.$$

	Trouvé.	Calculé.
Cd.................	23,96	24,02
Br.................	34,51	34,93
C.................	31,27	31,44
H.................	3,02	3,05
Az.................	6,96	6,56
	99,72	100,00

Ces cristaux en aiguilles sont peu solubles dans l'eau, même à l'ébullition ; ils répandent une forte odeur de picoline quand on les chauffe tant soit peu. Une température suffisante les fond d'abord puis les décompose en enflammant la picoline qui s'échappe.

5. *Iodure de cadmium et de picoline.* — Les cristaux que l'on obtient, en suivant la même marche que pour préparer les précédents, sont ici volumineux, pouvant avoir quelques millimètres de côté, ils sont transparents et incolores; ils répandent à l'air une forte odeur de picoline, même à la température ordinaire; ils deviennent bientôt opaques en laissant échapper la base. La chaleur et le vide activent cette perte, ce qui amène leur décomposition totale.

Leur formule est déduite de cette composition :

	Trouvé.	Calculé.
Cd.................	20,49	20,29
I.................	46,44	46,01
C.................	26,09	26,09
H.................	2,54	2,53
Az.................	5,36	5,08
	100,92	100,00

Elle est donc $CdI^2(C^6H^7Az)^2$.

Ils fondent quand on les chauffe, et la picoline qui s'échappe avec abondance s'enflamme, brûle avec une flamme fuligineuse, et il reste un résidu d'oxyde de cadmium.

6. *Chlorure d'argent et picoline.* — Le chlorure d'argent abandonné au contact de la picoline se combine à elle à la longue. Il doit être préparé au sein de l'alcool avec les mêmes précautions que le cyanure pour pouvoir être mouillé par la picoline. S'il est alternativement, et un grand nombre de fois, chauffé et refroidi, il se dissout en faible quantité et, par évaporation très lente, on obtient de tout petits cristaux d'un composé de formule

$$AgCl(C^6H^7Az)^2.$$

	Trouvé.	Calculé.
AgCl	43,55	43,53
C	43,78	43,70
H	4,29	4,21
Az	8,50	8,56
	100,12	100,00

Ces cristaux sont de très petites aiguilles blanches, insolubles dans l'eau qui les décompose. L'alcool a le même effet. Une simple élévation de température leur fait perdre de la picoline, et il reste le chlorure d'argent inaltéré.

7. *Bromure d'argent et picoline.* — Laissé longtemps au contact de la picoline après une succession nombreuse de réchauffements et de refroidissements, le bromure d'argent, qui a été dissous en assez grande quantité, cristallise quand on provoque l'évaporation lente de la base. On obtient ainsi de très petites tablettes brillantes, jaune foncé, d'un composé dont la formule est

$$AgBr(C^6H^7Az)^{\frac{3}{2}};$$

deux molécules de bromure d'argent ont fixé trois molé-

cules de picoline :

	Trouvé.	Calculé.
Ag Br	57,36	57,39
C	32,91	32,94
H	3,15	3,23
Az	6,32	6,41
	99,74	100,00

Ce corps est facilement décomposable par une élévation de température; il est altérable à la lumière qui le brunit.

8. *Iodure d'argent et picoline.* — On peut obtenir ici deux combinaisons distinctes : l'une renfermant deux molécules de base, l'autre, une et demie seulement, pour une molécule du sel d'argent.

Lorsque l'on met l'iodure d'argent en présence de la picoline (préparé toujours au sein de l'alcool pour pouvoir être mouillé par elle), on le voit immédiatement, de jaune qu'il était, devenir absolument blanc : ce corps est constitué par de très fines aiguilles soyeuses, légères, dont la composition répond à la formule

$$AgI(C^6H^7Az)^{\frac{3}{2}}.$$

	Trouvé.	Calculé.
AgI	54,11	65,14
C	34,61	34,72
H	3,33	3,39
Az	6,60	6,75
	99,65	100,00

Ces aiguilles sont très facilement altérables à l'air; abandonnées à l'air libre, elles perdent de la picoline en devenant jaunes, reprenant la couleur de l'iodure d'argent. La lumière en même temps les réduit. Mais, si le composé est exposé à la lumière dans un tube bien fermé pour empêcher l'évaporation de la base, il reste inaltéré.

Ce corps présente une tension de dissociation notable à la température ordinaire. J'ai étudié la variation de cette tension avec la température. (*Voir* page 467.)

Laissé au contact de la picoline en excès, et soumis à une

succession de variations de température répétées, l'iodure d'argent fixe encore une demi-molécule de base, et donne par évaporation le corps

$$AgI(C^6H^7Az)^2.$$

	Trouvé.	Calculé.
AgI	55,72	55,81
C	34,27	34,20
H	3,41	3,34
Az	6,56	6,65
	99,96	100,00

Ce dernier corps est décomposé par la lumière ; il est jaune et se présente sous forme de petites aiguilles épaisses, qui, insolubles dans l'eau, sont détruites par elle, et qui, par élévation de température, perdent toute leur picoline avant d'être arrivées à leur point de fusion.

9. *Cyanure d'argent et picoline.* — Le cyanure d'argent précipité au moyen de l'azotate d'argent en solution alcoolique, par le cyanure de potassium, lui-même en solution alcoolique, est lavé longuement à l'alcool. De la sorte, on peut être sûr que mis au contact de la picoline il sera mouillé par elle.

Cette dernière base est, en effet, soluble dans l'alcool, en toutes proportions; le cyanure d'argent est chauffé plusieurs heures consécutives, et à plusieurs reprises, à l'abri de la lumière solaire directe, dans de la picoline pure, à la température d'ébullition de celle-ci, vers 120°, au bain d'huile. Un réfrigérant ascendant, constitué par un simple tube vertical entouré constamment de papier mouillé, permet de ne pas perdre la base, qui, sans cela, s'échapperait en vapeurs et pourrait aussi s'enflammer. Si on laisse refroidir le tout à l'abri de la lumière, on constate que toute la matière s'est prise en masse, translucide comme de la paraffine dure : nous avons affaire à un composé défini. Mais à la surface, contre les parois, où il y a eu décomposition partielle, la substance est recouverte

d'un enduit noir. Si l'on casse avec précaution la masse, pour mettre à nu une partie bien propre et inaltérée à l'intérieur, on obtient pour ce sel une composition répondant à la formule

$$AgCy(C^6H^7Az)^2.$$

	Trouvé.	Calculé.
Ag................	36,09	36,00
C.................	52,40	52,00
H.................	1,29	1,33
Az................	10,06	10,67
	99,84	100,00

Ces cristaux sont très altérables à l'air et à la lumière, ils deviennent noirs sous l'influence de cette dernière. Ils sont décomposés par l'eau froide ou chaude qui leur enlève la picoline, laissant le cyanure d'argent qui trouble la liqueur. Une température modérée, à feu nu, suffit à les détruire.

B. — α-Lutidine et sels haloïdes.

1. *Chlorure de zinc et lutidine.* — Le chlorure de zinc en solution aqueuse est précipité à froid par une solution alcoolique de lutidine ; l'apparence du précipité est amorphe, mais, si l'on chauffe doucement, il se dissout, non entièrement, il est vrai, mais la partie chaude filtrée laisse déposer, au bout de quelque temps, une substance blanche cristalline formée de microscopiques cristaux dont la composition répond à la formule $ZnCl^2(C^7H^9Az)^2$. Il reste sur le filtre une poudre blanche qui est de l'oxychlorure de zinc, produit par la décomposition du sel à l'ébullition.

	Trouvé.	Calculé.
Zn................	18,61	18,57
Cl................	20,30	20,28
C.................	48,12	48,00
H.................	5,17	5,14
Az............ ...	7,90	8,01
	100,10	100,00

L'eau dissout ce sel en très petite quantité, mais, en même temps, le décompose, comme nous venons de le voir. La chaleur, agissant seule, fait partir la lutidine, l'enflamme, et l'oxyde de zinc formé se trouve réduit par le charbon de la base ; le zinc brûle alors, et c'est ainsi que l'on n'obtient, comme résidu, que de légers flocons d'oxyde de zinc.

2. *Bromure de zinc et lutidine.* — La précipitation d'une dissolution de bromure de zinc se fait à chaud, par une solution alcoolique de lutidine. On filtre la portion qui n'a pas voulu se dissoudre et qui est de l'oxybromure de zinc. Au bout de quelques jours, par évaporation, il se dépose sur les parois du vase des concrétions rayonnées autour de centres, disséminées sur toute la surface et formées d'amas de petits cristaux blancs dont la composition répond à la formule

$$ZnBr^2(C^7H^9Az)^2.$$

	Trouvé.	Calculé.
Zn................	14,92	14,80
Br................	36,40	36,44
C................	38,51	38,27
H................	4,22	4,10
Az................	6,30	6,39
	100,35	100,00

Ces cristaux microscopiques sont très peu solubles dans l'eau, qui les décompose à l'ébullition en un enduit blanc d'oxybromure qui se fixe sur les parois du vase. La chaleur les détruit facilement, sans les avoir fondus au préalable.

3. *Iodure de zinc et lutidine.* — En traitant une solution d'iodure de zinc par un excès de lutidine, et en ajoutant de l'alcool pour faire disparaître la lutidine non dissoute, car cette base n'est pas très soluble dans l'eau, et la diluer ainsi dans toute la masse, on obtient un précipité blanc abondant, d'apparence amorphe. Si l'on chauffe et

qu'on filtre ensuite, on obtient, au bout de quelques jours, de petites étoiles opaques sur les parois du vase. Elles sont constituées par des amas de petits cristaux blancs dont la formule est

$$ZnI^2(C^7H^9Az)^2.$$

	Trouvé.	Calculé.
Zn................	12,29	12,23
I....................	47,68	47,65
C..................	31,65	31,51
H..................	3,42	3,36
Az................	5,36	5,25
	100,40	100,00

Ils sont très peu solubles dans l'eau, même à l'ébullition qui ne les décompose pas. Soumis à l'action de la chaleur, ce corps perd de la lutidine et se décompose entièrement.

4. *Chlorure de cadmium et lutidine.* — A froid, une solution concentrée de chlorure de cadmium donne avec la lutidine, en solution alcoolique, un précipité blanc cristallisé, qui se dissout partiellement par élévation de température. Le refroidissement laisse déposer de petites étoiles formées de groupements de cristaux de quelques dixièmes de millimètre de long. Ces petites aiguilles brillantes, légères, soyeuses, ont pour formule

$$CdCl^2(C^7H^9Az)^2.$$

	Trouvé.	Calculé.
Cd................	28,06	28,11
Cl..................	17,85	17,88
C..................	42,36	42,31
H..................	4,51	4,53
Az................	7,01	7,17
	99,79	100,00

Chauffé doucement, ce corps, sans fondre, laisse échapper la lutidine qui s'enflamme si la température est suffisante, en laissant le cadmium à l'état d'oxyde sur la lame de platine où il a été chauffé.

5. *Bromure de cadmium et lutidine.* — Une dissolution étendue de bromure de cadmium est traitée par la lutidine, directement. Un précipité blanc se forme immédiatement dès que, par agitation, on a facilité le mélange des deux liquides. Il est constitué par des grumeaux transparents assemblés autour de centres opaques; en même temps une poudre blanche se dépose : c'est de l'oxybromure de cadmium. Si l'on élève la température, ces grumeaux disparaissent et par refroidissement on obtient, sur les parois qu'elles tapissent entièrement, une multitude de très petites aiguilles blanches, dont la formule est

$$CdBr^2(C^7H^9Az)^2.$$

	Trouvé.	Calculé.
Cd	23,24	23,04
Br	32,93	32,92
C	34,59	34,56
H	3,81	3,70
Az	5,70	5,78
	100,27	100,00

Ce corps a une apparence soyeuse et légère. Les cristaux qui le forment sont solubles en très petite quantité dans l'eau chaude, de même que dans l'alcool. La chaleur les décompose lentement, mais une température plus élevée les détruit rapidement.

6. *Iodure de cadmium et lutidine.* — Ce composé est difficile à obtenir cristallisé car l'eau le décompose; néanmoins, en opérant rapidement, on peut obtenir de très petits cristaux sur les parois du vase où l'on opère.

Une petite quantité d'iodure de cadmium est mise en dissolution dans l'eau bouillante. La lutidine versée dans la liqueur y détermine par agitation un précipité blanc d'apparence amorphe. Si l'on ajoute de l'eau à nouveau, il se précipite au fond du vase un liquide huileux et visqueux, qui s'attache aussi après la baguette d'agitation. C'est le composé qui s'est fondu à cette température dans l'eau chargée d'un excès de lutidine. Quelques jours après,

quand la liqueur s'est concentrée par évaporation, on obtient de petits cristaux qui tapissent les parois.

Ils sont transparents, mais à l'air libre s'altèrent en perdant de la lutidine. Leur formule est

$$CdI^2(C^7H^9Az)^2.$$

	Trouvé.	Calculé.
Cd.................	13,39	19,13
I..................	43,81	43,79
C..................	29,02	28,96
H..................	3,14	3,11
Az.................	4,76	4,83
	100,12	100,00

On peut encore préparer ce corps, en mettant directement au contact de la lutidine des cristaux d'iodure de cadmium, préalablement pulvérisés. La masse foisonne, augmente de volume, et l'on peut reconnaître qu'elle est alors formée de cristaux enchevêtrés donnant à la totalité une apparence solide.

Ces cristaux fondent à une température relativement basse, en un liquide jaunâtre, qui laisse bientôt échapper la lutidine qui s'enflamme finalement, entraînant l'acide iohydrique et laissant un résidu d'oxyde de cadmium.

7. *Bromure d'argent et lutidine.* — Le bromure d'argent préparé au sein de l'alcool et soigneusement lavé à l'alcoòl, se combine à la lutidine dans laquelle il est soluble en petite quantité, quand on élève sa température.

Une succession nombreuse d'élévations et d'abaissements de température amène au sein du liquide, et au bout d'un temps très long, la cristallisation d'un composé de formule

$$AgBr(C^7H^9Az)^3.$$

	Trouvé.	Calculé.
AgBr..............	26,12	26,00
C..................	58,16	58,09
H..................	6,26	6,23
Az.................	9,59	9,68
	100,13	100,00

Il se présente sous forme d'aiguilles très longues, soyeuses, atteignant jusqu'à 1^{cm} de long. Incolores, elles sont décomposées par une faible élévation de température, qui met en liberté la base. Insolubles dans l'eau, elles sont détruites par elle ainsi que par l'alcool qui, à leur contact, devient laiteux ; il leur a pris la lutidine et le bromure d'argent s'est précipité.

8. *Iodure d'argent et lutidine.* — L'iodure d'argent bien purifié par des lavages à l'alcool, et séché, est mis au contact direct de la lutidine, et abandonné dans l'obscurité ; au bout d'un temps assez long, et par évaporation, on obtient sur les parois du vase, des houppes brillantes constituées par un amas de petits cristaux blancs, incolores, en aiguilles de quelques millimètres de long. Leur formule est

$$AgI\,(C^7H^9Az)^5.$$

	Trouvé.	Calculé.
AgI...............	30,58	30,52
C.................	54,59	54,54
H.................	4,81	4,95
Az................	8,96	9,99
	98,94	100,00

Ces aiguilles, chauffées, perdent de la lutidine en changeant de couleur ; dès la température de 100° elles sont devenues rouge brun, et redeviennent jaunes quand elles se refroidissent ; elles contiennent encore de la lutidine. Les dernières traces de cette substance ne partent qu'au bout d'un temps assez long, ou bien à la température de fusion de l'iodure d'argent. L'eau les décompose, de même que l'alcool qui contient alors l'iodure d'argent à l'état de suspension : on le reconnaît facilement à sa couleur. En même temps, l'odeur pénétrante de la lutidine se laisse percevoir.

9. *Cyanure d'argent et lutidine.* — Le cyanure d'argent est dissous par la lutidine : en grande quantité quand cette

base est à température élevée; mais en même temps il y a décomposition du cyanure, d'autant plus prononcée que la température est plus haute.

En opérant à température moyenne, à l'abri de la lumière, en filtrant le liquide obtenu encore chaud, et en faisant évaporer, il se prend en une masse compacte formée d'un fouillis de cristaux fortement soudés ensemble, donnant à la masse l'apparence d'un solide continu. C'est un composé de formule

$$AgCy(C^7H^9Az)^3.$$

	Trouvé.	Calculé.
Ag	23,70	23,73
C	57,72	57,91
Az	5,99	6,06
H	12,01	12,30
	99,43	100,00

Ce corps est altérable, à la longue, à la lumière, il y a réduction; il est insoluble dans l'eau et dans l'alcool; une température peu élevée le décompose, mettant la lutidine en liberté. A température plus élevée, cette dernière s'enflamme et la matière est entièrement détruite.

C. — Collidine et sels haloïdes.

Iodure d'argent et collidine. — 1° Au contact de la collidine, l'iodure d'argent cristallise; il se forme dans ces conditions un premier composé de formule

$$AgI(C^8H^{11}Az)^3.$$

	Trouvé.	Calculé.
AgI	39,32	39,29
C	48,26	48,16
H	5,56	5,52
Az	6,89	7,03
	100,03	100,00

Ce sont de petites aiguilles microscopiques, très fines et

très légères, soyeuses, jaunes, insolubles dans l'eau et l'alcool qui les décomposent; une élévation de température les détruit. Ce corps est inaltérable à la lumière, dans une enceinte fermée; à l'air libre il perd petit à petit la base et il reste l'iodure d'argent.

2° Ce dernier composé maintenu au contact de la collidine, et chauffé à de nombreuses reprises à la température de l'ébullition de ce liquide dans un vase muni d'un réfrigérant ascendant, fixe deux nouvelles molécules de collidine, donnant ainsi une autre combinaison de formule

$$AgI(C^8H^{11}Az)^3.$$

	Trouvé.	Calculé.
AgI	28,00	27,97
C	57,25	57,14
H	6,59	6,56
Az	8,08	8,33
	99,92	100,00

Ce dernier corps est blanc, altérable à la lumière, cristallisé en petites aiguilles courtes, épaisses, perdant facilement de la collidine en devenant jaunes; il est décomposable par l'eau et par l'alcool.

On voit par les différentes combinaisons que j'ai pu obtenir avec les sels d'argent que le chlorure s'est montré réfractaire à donner des composés, sauf avec la picoline, et ce fait s'était déjà rencontré avec la pyridine [1]; de plus, les bases à molécule lourde sont capables de donner plusieurs produits différents. L'iodure d'argent est tout à fait remarquable sous ce rapport et, ce qui est aussi curieux, c'est que c'est lui qui donne les composés les plus stables, à l'inverse de ce qui se passe généralement pour les composés iodurés.

Sels oxygénés. — Je n'ai point préparé de composés de ces bases avec les sels oxygénés; on sait, en effet

(1) VARET, *Bull. Soc. chim., loc. cit.*

(Würtz, Anderson), que les métaux sont précipités de leurs sels par ces corps.

C. — Dissociation de quelques composés.

Mode opératoire. — La plupart des corps précédemment décrits perdent, comme je l'ai montré, leur base quand ils sont abandonnés à l'air libre ou dans le vide; certains d'entre eux se décomposent dès la température ordinaire; il m'a paru intéressant de chercher s'ils présentaient une tension de dissociation et, dans ce cas, de la mesurer.

Pour faire cette étude, je me suis servi d'un tube barométrique T, auquel était soudée une ampoule AB.

Le baromètre une fois construit, on introduit la matière dans l'ampoule et, au moyen d'une trompe, on fait le vide, pendant que toute la portion AB de l'appareil est maintenue dans un mélange réfrigérant. On ferme alors en A, d'un coup de chalumeau.

Pour certains corps, j'ai employé simplement du chlorure de méthyle, tandis que pour d'autres, tel que celui résultant de la combinaison de la picoline et de l'iodure d'argent, j'ai dû me servir d'éther refroidi par la neige carbonique; ce composé ayant une tension de dissociation notable à la température ordinaire, et le vide exigeant un certain temps pour se produire, il était en effet à craindre qu'il ne se décomposât complètement, avant de pouvoir servir aux mesures. A la température à laquelle il était soumis pendant cette opération (— 50° environ), la tension de vapeur de la picoline étant sensiblement nulle, on pouvait prendre tout son temps, pour purger d'air complètement l'appareil. Dans certains cas, la matière était introduite à l'avance dans un tube en verre mince; elle avait été enfermée dans ce tube où l'on avait fait le vide, en prenant les précautions que je viens d'indiquer; une brusque secousse le rompait au moment de faire les mesures.

L'appareil était alors fixé d'une façon invariable contre

une règle en bois divisée en centimètres et demi-centimètres; dans ces conditions, il est facile d'évaluer les quarts de centimètre, lorsque la colonne de mercure se fixe entre deux divisions. Cette règle était établie et maintenue rigoureusement verticale.

Lorsque le mercure montait dans le tube T, il baissait dans la branche C. Une correction était donc nécessaire pour avoir la pression exacte; voici comment je l'effectuais. Je marquais avec un viseur à lunette la division qui correspondait au niveau du mercure dans la branche C lorsque le mercure s'arrêtait à une division notée dans la branche T. A une température notablement supérieure à la précédente, on notait de nouveau les niveaux dans les deux branches. On savait donc que, quand le niveau du mercure baissait d'un nombre déterminé de divisions en C, il s'élevait d'un nombre de divisions correspondant en T. Une simple règle de trois permettait de calculer l'abaissement en C qui correspondait à une élévation de 1^{cm} en T. La correction additive aux nombres lus en T s'ensuit d'elle-même.

Fig. 1.

Les nombres inscrits dans les Tableaux suivants donnent les valeurs des pressions corrigées.

De 0° à 100°, j'ai opéré dans un vase en verre de Bohême plein d'eau, le tube étant amené très près de la paroi pour éviter, autant que possible, les erreurs causées par la réfraction irrégulière due aux parois courbes. Un agitateur maintenait la température uniforme du haut en bas de ce vase. Elle était vérifiée au moyen de deux thermomètres gradués en demi-degrés, l'un placé à la partie supérieure du liquide, l'autre dans la partie inférieure et le plus près possible de l'ampoule AB. Pour les températures supérieures à 100°, l'appareil était chauffé au bain

d'huile placé sur un fourneau à gaz. La température du bain résultait de la comparaison des deux thermomètres que l'on sortait du liquide de façon à voir le niveau du mercure au moment de faire les lectures : la température de l'huile était la température commune des deux thermomètres.

On sait que la dissociation est un phénomène *lent*, c'est-à-dire qu'à une température donnée, la tension de dissociation ne s'établit pas d'une façon instantanée à sa valeur définitive. Il fallait donc pouvoir maintenir le bain pendant un certain temps à une température déterminée, jusqu'à ce que le niveau du mercure eût pris en T une position invariable. Pour cela, le bain était chauffé vivement, les becs de gaz ouverts en grand : la température de l'huile s'élevait rapidement ; si l'on arrête alors le courant du gaz, tout en laissant brûler les becs en veilleuse, avec quelque habitude on peut arriver à trouver une hauteur de la flamme pour laquelle la quantité de chaleur fournie par la combustion du gaz est égale à celle perdue par le rayonnement de l'appareil. A ce moment, on pouvait maintenir la température des thermomètres constante pendant dix minutes ou davantage; la tension de dissociation croissait, puis atteignait une valeur déterminée et s'y fixait. C'est alors qu'on faisait les lectures. J'ai reconnu d'ailleurs que dix minutes suffisaient amplement à la matière pour acquérir sa tension de dissociation à une température donnée, en plaçant les différents appareils dans des liquides appropriés, bouillant sous la pression atmosphérique à des températures bien déterminées, tels que l'eau, une dissolution saturée de chlorure de calcium dans l'eau, etc.

Comme vérification, toutes les mesures ont été faites en sens inverse, pendant que la température s'abaissait, et j'ai toujours obtenu des nombres concordants.

Un certain nombre des composés dont j'ai étudié la dissociation n'ont point été préparés par moi, pour la pre-

mière fois; j'ai cité les auteurs de leur découverte dans le cours de ce travail.

Les corps que j'ai étudiés et dont les Tableaux suivants donnent les tensions de dissociation à diverses températures, sont des composés de :

Iodure de zinc et aniline.
Iodure de cadmium et aniline.
Bromure de cadmium et aniline.
Bromure de zinc et orthotoluidine.
Iodure de cadmium et pyridine.
Iodure d'argent et picoline.
Sulfate de cuivre anhydre et pyridine.

1. *Dissociation du composé d'iodure de zinc et d'aniline*, $ZnI^2(C^6H^7Az)^2$ (*fig.* 2).

Températures.	Pression en centimètres de mercure.
5°	0,25
20	1,25
47	6,75
63	14,75
75	24,50
83	34,00
91	47,50
100	64,50
111	88,75

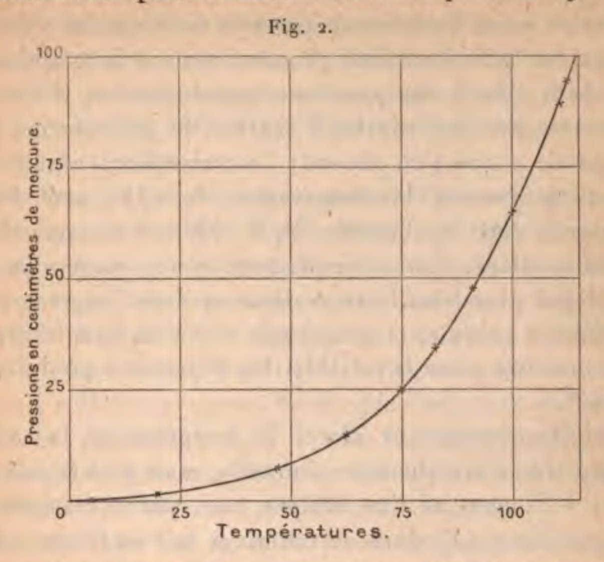
En mettant ce composé dans un tube à parois résistantes, où l'on fait le vide, on peut amener sa fusion à une température bien supérieure à celles qui ont été obtenues dans ces expériences. Il fond, sous la pression de la vapeur d'aniline qu'il dégage, à la température de 271°.

La portion solide du corps dissocié, c'est-à-dire l'iodure de zinc, se dissout dans le corps fondu en excès, et c'est ce qui constitue le liquide mobile dans le fond du tube à expérience.

On peut évaluer la pression à laquelle se produit ce phénomène. La courbe ayant une allure très régulière, on peut la continuer à la main, à la même échelle que

celle construite d'après les données de l'expérience. L'ordonnée menée parallèlement à l'axe des pressions par la

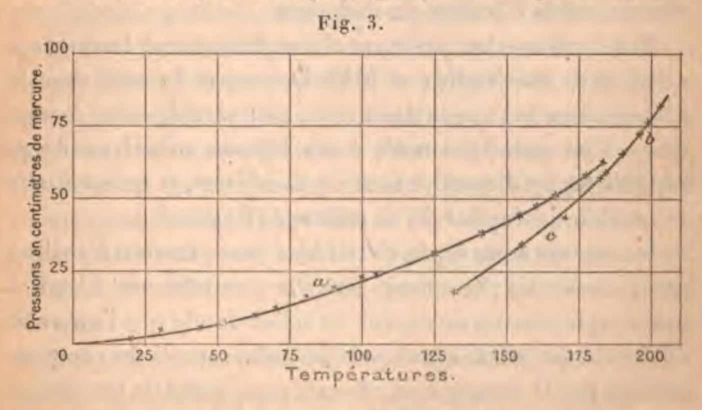
Fig. 2.



température de 271°, la rencontre à la pression de 5 atmosphères. C'est approximativement la pression de fusion.

2. *Dissociation du composé d'iodure de cadmium et d'aniline*, $CdI^2 (C^6 H^7 Az)^2$ (*fig.* 3). — Il se produit, dans

Fig. 3.



les limites où l'étude de ce corps a été faite, un phénomène intéressant; comme on peut le voir à l'examen du

tableau donnant les tensions de dissociation de ce composé, deux pressions correspondent à une même température ; le corps fond sous la pression de la vapeur d'aniline dégagée. Quand on élève progressivement la température du bain d'huile, les pressions augmentent et, si l'on représente par une courbe la marche du phénomène, c'est la partie *a* que l'on obtient ; l'accroissement régulier se continue jusqu'à la température de 183°, une baisse brusque dans la hauteur de la colonne mercurielle se produit alors. Cette température peut, comme je l'ai expliqué plus haut, être maintenue assez longtemps ; la fusion se produit, et quand elle est complète, le niveau du mercure reste invariable. La dépression produite est de $4^{cm},5$.

Si l'on continue à élever la température, la courbe reprend une marche ascensionnelle, mais plus rapide que tout à l'heure, et l'on obtient une courbe distincte de la précédente ; l'iodure de cadmium mis en liberté par le dégagement d'aniline s'est dissous dans l'excès du corps soumis à l'expérience, qui, lui, est fondu à cette température, et, ce que l'on mesure alors, c'est la tension de dissociation du composé liquide, qui contient en dissolution un excès d'iodure de cadmium.

Nous sommes en présence d'un phénomène analogue à celui qui a été étudié par MM. Debray et Joannis dans la dissociation de l'oxyde de cuivre ; comparable aussi à celui qui a lieu quand on mêle à un liquide volatil un corps capable de s'y dissoudre sans s'y combiner, et qu'on étudie la tension de vapeur de ce mélange (Regnault).

Je me suis assuré que c'était bien une pression d'aniline que je mesurais ; on aurait pu croire en effet que c'était à une simple tension de vapeur du solide fondu que l'on avait affaire. A cet effet, ayant pris un tube rempli du composé étudié, je l'ai étranglé par le milieu, j'y ai fait le vide, et je l'ai ensuite fermé à la lampe. J'ai pu alors le porter au bain d'huile, sans m'occuper de faire de mesures, à une

température supérieure au point de fusion, 200° environ, puis le séparer en deux, au niveau de l'étranglement. La partie supérieure contient un corps en vapeur, et si, après refroidissement, on y trouve du cadmium, c'est que l'on a mesuré la pression de vapeur du composé fondu; s'il n'y a pas de cadmium, c'était bien à une tension de dissociation que l'on avait affaire.

Les vapeurs qui se condensent dans la partie supérieure, le font sous forme d'un liquide brun, mobile à la température ordinaire : c'est une première indication que l'on a affaire à de l'aniline seule; mais l'iodure de cadmium pourrait être et rester dissous dans un excès d'aniline : en effet, nous avons vu qu'il y a, au moment de la fusion, excès d'aniline en vapeur, tandis que l'iodure de cadmium reste en dissolution dans l'excès de corps fondu, au-dessous de cette température. L'analyse ne m'a point révélé de cadmium dans ce qui s'est condensé.

Je suis donc en droit de conclure que j'ai affaire à deux courbes distinctes de dissociation (portions *a* et *b*).

Il y a plus, on peut fixer le tube manométrique d'une façon rigide dans le bain, de façon à ne lui communiquer, par agitation de l'huile, aucun mouvement. On peut alors, en abaissant graduellement la température (nous avons vu qu'il était facile de le faire ainsi que de la maintenir à un niveau bien constant), refroidir le corps fondu et le maintenir en surfusion. Dans ces conditions, en mesurant les pressions au manomètre, on détermine les tensions de dissociation du composé surfondu, et si l'on reporte ces déterminations sur une courbe, à l'échelle des précédentes, on constate que cette courbe se place exactement comme suite de la courbe *b*. C'est la portion *c* qui vient d'être obtenue.

Il arrive un moment où, la température continuant à s'abaisser, la surfusion cesse brusquement; le manomètre remonte alors, indiquant une certaine pression à cette

température de cessation de la surfusion, et cette pression est précisément égale à celle qui correspond, à cette température, à la dissociation du composé solide. On obtient un point sur la portion *a* de la courbe.

Dissociation du composé $CdI^2(C^6H^7Az)^2$:

	Températures.	Pression en centimètres de mercure.
	°	cm
Portion *a*.....	20	2,00
	45	5,5
	53	7,00
	63	9,50
	70	12,00
	81	15,50
	100	22,25
	105	23,5
	125	30,5
	142	38,5
	155	44,25
	166	51
	173	55,5
	177	58
	183	62,5

La fusion se produit :

Portion *b*.....	183°	56,5
	184	57,00
	190	65,00
	197	73,5
	202	81,5

On laisse la température s'abaisser :

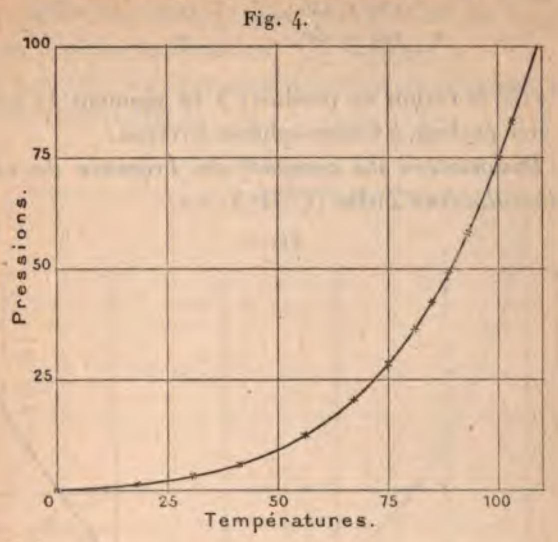
Portion *c*.....	170	44,50
	155	33,50
	132	18,25

La surfusion cesse, et la pression remonte à 34,5, nombre de la portion *a* compris entre 125° et 140°.

3. *Dissociation du composé de bromure de cadmium*

et d'aniline $CdBr^2(C^6H^7Az)^2$ (*fig* 4). — En opérant comme il a été indiqué plus haut, on obtient le Tableau

Fig. 4.



suivant :

Tension de dissociation du composé $CdBr^2(C^6H^7Az)^2$.

Températures.	Pression en centimètres de mercure.
19°	1,50 cm
31	3,25
42	5,50
56	11,75
67	19,50
75	27,50
81	35,50
89	48,25
93	57,00
100	75,00
103	83,50

Par continuation de la courbe, on peut, comme je l'ai indiqué précédemment, évaluer approximativement la

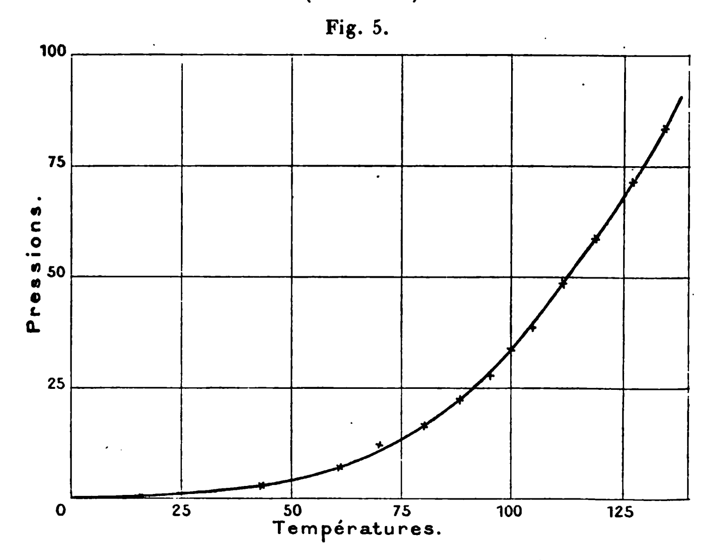
pression de vapeur de l'aniline au moment de la fusion.

Entre 120° et 125°	la pression est de	2 atm
» 130 » 135	»	$2\frac{1}{2}$
» 145 » 150	»	3
....		

A 215° la fusion se produit; à ce moment la pression peut être évaluée à 6 atmosphères environ.

4. *Dissociation du composé de bromure de zinc et d'orthotoluidine* $ZnBr^2(C^7H^9Az)^2\alpha$.

Fig. 5.



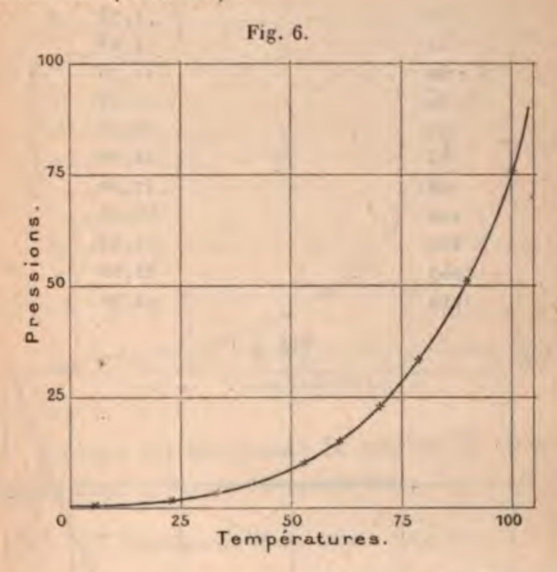
Tension de dissociation du composé $ZnBr^2(C^7H^8Az)^2\alpha$ (*fig.* 5).

Températures.	Pression en centimètres de mercure.
15°	0,50
43	2,75
61	6,50
80	16,50
88	22,50
95	27,75
100	34,00
105	38,25
112	48,35
120	59,25
128	72,25
135	84,00

La fusion de ce composé peut être obtenue en tube scellé sous la pression de vapeur de l'orthotoluidine qui se dégage par la dissociation, à la température de 219°, et sous une pression évaluée à $3^{atm},5$ environ.

5. *Dissociation du composé d'iodure de cadmium et de pyridine* $CdI^2(C^5H^5Az)^2$.

Fig. 6.



Tension de dissociation du composé $CdI^2(C^5H^5Az)^2$ (*fig.* 6).

Températures.	Pression en centimètres de mercure.
°	
5	0,25
23	2,00
33	3,75
53	10,25
61	15,25
79	32,75
90	50,75
100	75,25

6. *Dissociation du composé d'iodure d'argent et de picoline* $AgI(C^6H^7Az)^{\frac{3}{2}}$.

Tension de dissociation de $AgI(C^6H^7Az)^{\frac{3}{2}}$ (*fig.* 7).

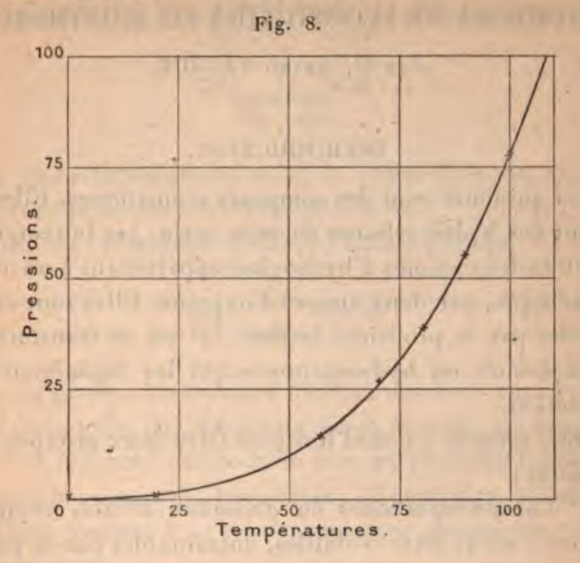
Températures	Pression en centimètres de mercure.
0°	0,50
20	1,75
31	4,25
50	11,75
60	17,25
72	25,25
83	38,00
90	47,50
100	66,00
102	71,25
107	83,00
110	92,00

Fig. 7.

7. *Dissociation du composé de sulfate de cuivre anhydre et de pyridine* $SO^4Cu(C^5H^5Az)^4$. — Comme nous le verrons plus loin dans l'étude des sels de cuivre, le sulfate de ce métal, soigneusement privé d'eau, absorbe

les vapeurs de pyridine, donnant ainsi naissance à un composé dissociable.

Fig. 8.



Le Tableau suivant donne la tension de dissociation correspondant à diverses températures.

Tension de dissociation (fig. 8).

Températures.	Pression en centimètres de mercure.
0°	0,25
20	0,75
58	14,25
70	26,00
80	38,50
90	54,75
100	77,00

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE THERMOCHIMIQUE DES QUINONES. RECHERCHES SUR LA CONSTITUTION DES QUINHYDRONES;

PAR M. AMAND VALEUR.

INTRODUCTION.

Les quinones sont des composés aromatiques. Elles dérivent des hydrocarbures de cette série, par le remplacement de deux atomes d'hydrogène appartenant à un noyau benzénique, par deux atomes d'oxygène. Elles sont caractérisées par la propriété de fixer H^2 en se transformant en diphénols ou hydroquinones qui les régénèrent par oxydation.

On s'accorde aujourd'hui à en faire deux groupes bien distincts :

1° Les *paraquinones* ou *quinones vraies*, composés jaunes à odeur forte, volatiles, entraînables par la vapeur d'eau, oxydantes, s'altérant par les alcalis à froid et donnant naissance par réduction à des paradiphénols.

Le type de cette classe est la quinone ordinaire ou benzoquinone, à laquelle est indifféremment attribuée l'une ou l'autre des formules suivantes :

CO
CH CH
CH CH
CO

ou

C
CH O CH
O
CH CH
C

2° Les *orthoquinones*, corps de couleur variable, inodores ou d'odeur faible, non entraînables par la vapeur d'eau, ne s'altérant pas, en général, par les alcalis à froid, enfin fixant deux atomes d'hydrogène, en formant des orthodiphénols.

Le type de ce groupe est la β-naphtoquinone

CH CO
CH C CO
CH C CH
CH CH

La phénanthrènequinone et la rétènequinone appartiennent également à cette seconde série.

Enfin on range généralement l'anthraquinone

$$C^6H^4 \begin{smallmatrix} / CO \backslash \\ \backslash CO / \end{smallmatrix} C^6H^4$$

dans un groupe absolument distinct des deux autres. Les deux carbonyles CO, bien que situés en para, ne rendent point ce composé comparable aux paraquinones, dont il ne possède aucune des propriétés; au contraire, toutes ses réactions tendent à le faire considérer comme une véritable dicétone.

Toutes ces substances et les innombrables dérivés qui s'y rattachent ont fait l'objet de travaux chimiques considérables. Au contraire, leur étude thermochimique n'est qu'à peine ébauchée. Cependant, M. Berthelot, avec la collaboration de MM. Louguinine et Recoura, a établi les chaleurs de formation de la quinone et de l'hydroquinone, données qui lui ont permis de fixer le caractère spécial de la fonction quinonique.

Le même savant a montré que l'action des alcalis sur la benzoquinone s'accompagne d'un dégagement de chaleur notable qui témoigne d'une transformation profonde de la molécule; cette action est nulle, au contraire, sur la phénanthrènequinone et l'anthraquinone.

Enfin, M. Berthelot a également étudié, au point de vue thermochimique, la formation de la quinhydrone ou

quinon vert, à partir de ses composants quinone et hydroquinone.

Il était donc désirable de reprendre et de compléter l'étude de cette intéressante série.

J'exposerai mes recherches en étudiant d'abord les paraquinones et parallèlement les paradiphénols ou hydroquinones correspondants : ce sera l'objet de la première Partie de ce travail. La deuxième sera consacrée aux quinhydrones. Enfin, dans la troisième j'aborderai l'étude des quinones à poids moléculaire élevé, dérivant du naphtalène, du phénanthrène, du rétène et enfin de l'anthracène.

J'adopterai l'ordre suivant :

Ce travail a été effectué dans le laboratoire de Chimie organique du Collège de France, sous la direction de M. Berthelot.

Que ce maître, dont les conseils éclairés et bienveillants m'ont guidé et soutenu au cours de ces recherches, veuille bien recevoir, avec la dédicace de ce travail, l'hommage de ma profonde gratitude et de ma respectueuse admiration.

A M. Béhal, maître de conférences à la Faculté des Sciences, qui a dirigé mes premiers pas dans la voie des travaux scientifiques, je garde une affectueuse reconnaissance et une très vive amitié.

PREMIÈRE PARTIE.

CHAPITRE I.

Les paraquinones benzéniques dérivent du benzène et de ses homologues par la substitution de deux atomes d'oxygène à deux atomes d'hydrogène fixés au noyau benzénique et situés en para l'un par rapport à l'autre.

J'étudierai les quinones dérivées du benzène, du toluène et du cymène : benzoquinone, toluquinone, thymoquinone.

Benzoquinone ou quinone ordinaire : $C^6H^4O^2$. — La chaleur de combustion de ce composé, qui est le type de la série, a déjà fait l'objet d'un certain nombre de déterminations assez peu concordantes.

MM. Berthelot et Recoura ([1]), d'une part, ont trouvé pour 1^{gr} de substance

$$6108^{cal},\ 6106^{cal},\ 6092^{cal};\ \text{en moyenne : } 6102^{cal}.$$

([1]) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6e série, t. XIII, p. 311; 1888

D'autre part, MM. Berthelot et Louguinine ([1]), sur un autre échantillon, ont trouvé

$$6041^{cal},5,\ 6078^{cal},6\ 6072^{cal},5,\ 6066^{cal},8,\ 6047^{cal},3;$$
$$\text{moyenne : } 6061^{cal},3.$$

Suivant que l'on adopte les résultats de la première ou de la seconde série d'expériences, on obtient les valeurs suivantes :

	1re série.	2e série.
Chaleur de combustion à pression et volume constants	$659^{Cal},0$	$654^{Cal},6$
Chaleur de formation moléculaire ..	$+44^{Cal},8$	$49^{Cal},2$

L'écart entre ces nombres est assez considérable; aussi m'a-t-il paru utile de reprendre ces déterminations. A cet effet, j'ai préparé de la benzoquinone par oxydation de l'aniline. Ce produit a été soigneusement purifié d'abord par entraînement au moyen de la vapeur d'eau, puis par plusieurs cristallisations dans l'alcool étendu. Enfin, la substance a été soumise à la sublimation.

Elle fut ainsi obtenue sous forme de magnifiques aiguilles de plusieurs centimètres de longueur, d'un jaune brillant, fusibles à 116°. C'est ce produit qui m'a servi pour les déterminations qui suivent.

J'ai trouvé, pour la combustion de 1^{gr},

$$6091^{cal},7,\ 6090^{cal},7;\ \text{en moyenne : } 6091^{cal},2.$$

Ce nombre est bien plus rapproché de la première série que de la seconde et semble indiquer que les résultats de cette dernière sont trop faibles.

J'adopterai donc comme chaleur de combustion la moyenne entre la série de MM. Berthelot et Recoura et

([1]) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6e série, t. XIII, p. 333; 1888.

mes propres expériences, soit

$6096^{cal},6$ pour 1^{gr}.

En rapportant à la molécule $C^6H^4O^2 = 108^{gr}$ on trouve

Chaleur de combustion moléculaire à volume et à pression constants..................	$658^{Cal},4$
Chaleur de formation par les éléments......	$+45^{Cal},4$

On verra plus loin que cette valeur s'accorde mieux avec les déterminations calorimétriques directes qui ont eu pour objet de mesurer soit la chaleur de réduction de la quinone, soit la chaleur d'oxydation de l'hydroquinone.

Hydroquinone (*benzohydroquinone*) : $C^6H^6O^2$. — Ce composé a déjà été brûlé dans la bombe par MM. Berthelot et Louguinine ([1]), qui ont trouvé comme moyenne de six déterminations

$6229^{cal},5$ pour 1^{gr}.

J'ai repris également ces mesures. Le produit sur lequel j'ai opéré était un échantillon très pur ayant donné à l'analyse les résultats suivants : trouvé : C=65,39, H=5,49; calculé : C=65,45, H=5,45.

Point de fusion : 171°.

Quatre combustions ont été effectuées qui ont donné par gramme :

$6238^{cal},9$, $6213^{cal},0$, $6238^{cal},8$, $6224^{cal},7$; en moyenne : $6228^{cal},8$.

En rapportant à la molécule, on trouve pour la chaleur de combustion à pression constante $685^{Cal},4$, nombre qui concorde aussi exactement que possible avec celui ($685^{Cal},5$) précédemment trouvé par MM. Berthelot et Louguinine.

Formation par les éléments.... $+87^{Cal},3$

([1]) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6e série, t. XIII, p. 335; 1888.

La connaissance des chaleurs de formation de la benzoquinone et de l'hydroquinone permet de fixer un point très important, qui est la transformation du premier de ces composés dans le second.

On a, en effet,

$$C^6H^4O^2 \text{sol.} + H^2 = C^6H^6O^2 \text{sol} \ldots\ldots \quad +41^{Cal},9$$

Cette valeur ne change pas si l'on envisage les corps dans l'état dissous, la chaleur de dissolution de ces deux corps étant de même signe et sensiblement de même grandeur ($-4^{Cal},0$ pour la quinone et $-4^{Cal},4$ pour l'hydroquinone).

Ce nombre considérable $41^{Cal},9$ établit d'une manière très nette le caractère de la fonction quinone. Les aldéhydes et les acétones fixent également deux atomes d'hydrogène, mais ces transformations correspondent à des phénomènes thermiques infiniment plus faibles (12^{Cal} à 18^{Cal}).

En étudiant au calorimètre l'action du brome sur l'hydroquinone, MM. Berthelot et Werner [1] ont vérifié ce nombre par une méthode directe, mais approximative; ils ont, en effet, trouvé 43^{Cal} au lieu de $41^{Cal},9$.

Il m'a paru intéressant d'appuyer également ce nombre par une mesure directe de réduction. J'ai choisi pour cela l'acide sulfureux.

Cet acide réduit instantanément la quinone ordinaire. J'ai opéré de la manière suivante :

On prépare une solution d'anhydride sulfureux dans de l'eau distillée préalablement bouillie et refroidie; on la titre avec une solution d'iode et on l'étend de manière à obtenir 1^{gr} de SO^2 dans 100^{cc} d'eau. On la conserve à température constante dans des vases complètement remplis, soigneusement bouchés et placés à l'obscurité. D'autre

---

[1] *Ann. de Chim et de Phys.*, 6e série, t. VII, p. 124.

part, on fait une solution aqueuse de benzoquinone à 1 pour 100.

On mélange les deux solutions dans le calorimètre.

Deux expériences ont donné même résultat, soit $39^{Cal},1$.

L'action de l'acide sulfureux sur l'hydroquinone formée ne détermine pas de dégagement de chaleur appréciable. La réaction

$$SO^2 \text{diss.} + 2H^2O \text{ liq.} + C^6H^4O^2 \text{ diss.}$$
$$= SO^4H^2 \text{diss.} + C^6H^6O^2 \text{ diss.}$$

dégage donc $39^{Cal},1$.

En désignant par H et Q les chaleurs de formation de l'hydroquinone et de la quinone à l'état dissous, on a

$$H - Q = 5,5 + 39,1 = 44^{Cal},6.$$

Ce nombre est légèrement supérieur à celui que nous avons déduit de la mesure des chaleurs de combustion. Il est probablement plus près de la vérité. Néanmoins, cette valeur H — Q n'ayant pu être déterminée, pour les quinones qui suivent, que par la combustion, pour rendre les nombres trouvés comparables nous adopterons la valeur $41^{Cal},9$ comme exprimant la chaleur de réduction de la benzoquinone.

Toluquinone : $C^6H^3(CH^3)O^2$. — Ce composé a été préparé par oxydation de l'orthotoluidine, au moyen du mélange chromique. Il a été purifié par entraînement à la vapeur d'eau, puis par des cristallisations répétées dans l'eau chaude. Point de fusion : 68°.

Analyse. — Trouvé : C = 68,83, H = 5,2; calculé : C = 68,85, H = 4,9.

La combustion a donné les résultats suivants rapportés à 1^{gr} :

$6590^{cal},2$, $6606^{cal},2$, $6597^{cal},7$, $6601^{cal},2$; moyenne : $6598^{cal},8$.

On en déduit les valeurs suivantes :

Chaleur de combustion moléculaire :

1° A volume constant.........	$805^{Cal},0$
2° A pression constante.......	$805^{Cal},3$

ce qui donne pour la chaleur de formation à partir des éléments

$$C^7 \text{ (diamant)} + H^6 + O^2 = C^7H^6O^2 \text{ sol} \ldots\ldots \quad +61^{Cal},8$$

Hydrotoluquinone : $C^6H^3(CH^3)(OH)^2$. — Ce paradiphénol a été préparé au moyen de la quinone précédente et purifié par cristallisations répétées dans le benzène. Point de fusion : 126°.

Analyse. — Trouvé : $C = 67,70$, $H = 6,44$; calculé : $C = 67,74$, $H = 6,53$.

Trois combustions en ont été faites dans la bombe, qui ont donné les résultats suivants rapportés à 1^{gr} :

$6744^{cal},9$, $6738^{cal},9$, $6750^{cal},3$; moyenne : $6744^{cal},7$.

Pour la molécule $C^7H^8O^2 = 124$, on trouve

Chaleur de combustion à volume constant....	$836^{Cal},3$
» » à pression constante..	$836^{Cal},9$

ce qui donne pour la chaleur de formation

$$C^7 + H^8 + O^2 = C^7H^8O^2 \text{ sol} \ldots\ldots \quad +99^{Cal},2.$$

Thymoquinone : $C^6H^2(CH^3)(C^3H^7)O^2$. — Le produit qui m'a servi venait de la maison Kahlbaum. Je l'ai purifié par plusieurs cristallisations dans l'alcool aqueux. Point de fusion : 45°.

Analyse. — Trouvé : $C = 73,15$, $H = 7,38$; calculé : $C = 73,17$; $H = 7,31$.

Combustion. Trouvé pour 1^{gr} :

$7773^{cal},6$, $7761^{cal},5$, $7759^{cal},7$; moyenne : $7764^{cal},9$.

Pour la molécule $C^{10}H^{12}O^2 = 164$, il vient

Chaleur de combustion à volume constant.....	$1273^{Cal},4$
» » à pression constante...	$1274^{Cal},6$

ce qui donne pour la chaleur de formation à partir des éléments :

$$C^{10} + H^{12} + O^2 = C^{10}H^{12}O^2 \text{ sol.....} \quad +82^{Cal},4$$

Hydrothymoquinone : $C^6H^2(CH^3)(C^3H^7)(OH)^2$. — Ce diphénol a été préparé par réduction de la thymoquinone au moyen de l'acide sulfureux. On l'a purifié par cristallisations d'abord dans l'alcool aqueux, puis dans le benzène. Point de fusion : 141°.

Analyse. — Trouvé : $C = 72,21$, $H = 8,40$; calculé : $C = 72,28$; $H = 8,43$.

La combustion a dégagé par gramme

$$7877^{cal},4, \quad 7875^{cal},4, \quad 7887^{cal},6; \quad \text{moyenne : } 7880^{cal},1$$

On en déduit pour la molécule $C^{10}H^{14}O^2 = 166$, les valeurs suivantes :

	Cal
Chaleur de combustion à volume constant....	1308,1
» » à pression constante..	1308,6
» formation par les éléments........	+ 117,6

Les mesures thermochimiques que nous venons d'exposer appellent plusieurs remarques :

1° Les relations d'homologie sont normales dans la série des quinones. On sait, en effet, que d'une manière générale, le remplacement d'un atome d'hydrogène par un radical méthyle fixé au carbone élève la chaleur de combustion de 150^{Cal} environ. Si nous comparons à ce point de vue la quinone et son homologue la toluquinone, ainsi que leurs dérivés d'hydrogénation, nous trouvons :

	Cal		Cal
Toluquinone sol....	805,3	Hydrotoluquinone sol..	836,9
Quinone sol........	658,4	Hydroquinone sol......	685,5
Différence........	146,9	Différence.	151,4

On trouve également entre la thymoquinone et la toluquinone même relation qu'entre le crésylol et le thymol :

	Cal		Cal
Thymol.........	1350,6	Thymoquinone...	1274,6
Crésylol........	879,0	Toluquinone.....	805,3
Différence.....	471,6	Différence.....	469,3

2° Les valeurs trouvées pour la toluquinone et l'hydrotoluquinone présentent un intérêt particulier pour le problème de l'isomérie.

La toluquinone a pour isomères l'aldéhyde salicylique et l'acide benzoïque. Les chaleurs de combustion de ces dérivés et leurs chaleurs de formation sont figurées dans le Tableau suivant :

	Combustion.	Formation.
	Cal	Cal
Toluquinone sol. : $C^6H^3(CH^3)O^2$........	805,3	61,8
Aldéhyde salicylique liq. (1) $C^6H^4\langle^{CHO}_{OH}$ ..	796,6	70,5
Acide benzoïque sol. : $C^6H^5CO^2H$.......	772,9	94,2

Ces trois composés se rattachent à la série du toluène. La toluquinone en dérive par remplacement de deux atomes d'hydrogène du noyau par O^2, échange qui correspond à une variation thermique de $+59^{Cal},0$. Pour l'acide benzoïque, au contraire, il y a également substitution de O^2 à H^2, mais ces deux atomes d'hydrogène font initialement partie du groupement gras CH^3, la substitution dégagerait $+91^{Cal},9$. Enfin, l'aldéhyde salicylique représente le toluène dans lequel deux atomes d'hydrogène du méthyle ont été remplacés par O, un atome d'oxygène s'étant en outre fixé sur le noyau, pour créer

(1) D'après les déterminations récentes de MM. Delépine et Rivals. Pour rendre le nombre $70^{Cal},5$ comparable aux deux autres, il faudrait le diminuer de quelques calories correspondant à la chaleur de solidification inconnue de l'aldéhyde salicylique.

une fonction phénolique. La superposition de ces deux effets correspond à $+68^{Cal},2$.

Ces trois composés aromatiques, bien qu'isomériques et dérivant d'un même carbure fondamental, le toluène, ont donc des chaleurs de formation essentiellement différentes. Au contraire, si l'on compare, au même point de vue, trois isomères se rattachant à la même série, mais de fonction chimique semblable, les crésylols, on trouve des nombres sensiblement identiques. Il y a là un remarquable exemple de cette relation déjà connue, à savoir : les positions qu'occupent les groupements fonctionnels dans la molécule n'ont aucune influence sur la chaleur de formation; seule, l'apparition de fonctions nouvelles fait varier l'énergie de la molécule chimique.

L'aldéhyde salicylique, en fixant deux atomes d'hydrogène, se transforme en saligénine qui est isomérique avec l'hydrotoluquinone.

On trouve pour ces isomères

	Combustion.	Formation.
Hydrotoluquinone sol. $C^6H^3\begin{cases}CH^3\\(OH)^2\end{cases}$....	$836^{Cal},9$	$99^{Cal},2$
Saligénine sol. $C^6H^4\begin{cases}OH\\CH^2OH\end{cases}$..........	$846^{Cal},0$	$90^{Cal},1$

Ces exemples confirment également ce qui a été dit plus haut sur l'isomérie. Si l'on compare, au point de vue thermochimique, la génération de ces deux isomères, à partir de l'aldéhyde salicylique et de la toluquinone, on trouve des nombres très différents

$$C^6H^4\begin{cases}OH\\CHO\text{ liq.}\end{cases} + H^2 = C^6H^4\begin{cases}OH\\CH^2OH\end{cases}\text{sol.} \ldots\ldots\ldots\ldots + 16^{Cal},4$$

et

$$C^6H^3(CH^3)O^2\text{ sol.} + H^2 = C^6H^3(CH^3)(OH)^2\text{ sol.} \ldots\ldots + 37^{Cal},4$$

Il faut d'ailleurs remarquer que le nombre $16^{Cal},4$ est trop élevé; il doit être diminué de la chaleur de fusion

de l'aldéhyde (non déterminée) pour rendre les équations comparables.

Ces deux réactions sont bien de nature à mettre en relief la différence profonde qui sépare les fonctions quinone et aldéhyde.

3° Si nous considérons les quinones comme dérivant des carbures benzéniques par substitution de O^2 à H^2, la valeur thermique de cette substitution croît avec le poids moléculaire

	Cal
Pour le benzène....................	47,2
Pour le toluène....................	59,5
Pour le cymène....................	68,9

4° Enfin la conclusion la plus importante qui découle des pages précédentes consiste dans l'évaluation de l'intensité de la fonction quinone.

Si l'on considère les équations suivantes :

	Cal
Benzoquinone sol $+ H^2 =$ Hydroquinone sol.........	$+ 41,9$
Toluquinone sol. $+ H^2 =$ Hydrotoluquinone sol.....	$+ 37,4$
Thymoquinone sol. $+ H^2 =$ Hydrothymoquinone sol...	$+ 35,0$

on trouve que

1° La chaleur de réduction des quinones est beaucoup plus considérable que celle des aldéhydes et des cétones; ce fait, qui a déjà été mis en lumière par M. Berthelot pour la benzoquinone, est général et caractérise la fonction quinone.

2° Cette quantité décroît à mesure que le poids moléculaire augmente. En d'autres termes, des trois quinones considérées, c'est la quinone ordinaire qui a le pouvoir oxydant ou, plus exactement, le pouvoir déshydrogénant le plus marqué.

Cette conclusion, qui s'appuie sur les mesures thermochimiques, est-elle corroborée par les faits chimiques? C'est un point que j'examinerai plus loin à propos des quinhydrones.

CHAPITRE II.

PRODUITS DE SUBSTITUTION CHLORÉS DE LA BENZOQUINONE ET DE LA BENZOHYDROQUINONE.

Si l'on considère l'une ou l'autre des formules de constitution qui sont indifféremment attribuées à la quinone ordinaire, soit la formule oxydique :

$$\begin{array}{ccc} & C & \\ CH & & CH \\ & O & \\ & | & \\ & O & \\ CH & & CH \\ & C & \end{array}$$

soit la formule dicétonique :

$$\begin{array}{ccc} & CO & \\ CH & & CH \\ CH & & CH \\ & CO & \end{array}$$

on voit qu'elles permettent de prévoir, abstraction faite toutefois des doubles liaisons, l'existence de six dérivés chlorés de substitution :

Un monochloré : *monochloroquinone* $C^6H^3ClO^2$;

Trois dichlorés : les 2-3, 2-5, 2-6 *dichloroquinones* $C^6H^2Cl^2O^2$;

Un trichloré : *trichloroquinone* $C^6HCl^3O^2$;

Un tétrachloré : *tétrachloroquinone* ou *chloranile* $C^6Cl^4O^2$.

Tous ces composés sont connus.

Les produits d'hydrogénation de ces quinones chlorées, ou chlorhydroquinones, ont été également préparés et décrits.

Il m'a paru qu'il pouvait y avoir quelque intérêt à faire une série de déterminations thermochimiques dans ce

groupe. En effet, les relations qui unissent à leurs générateurs les produits de substitution chlorés n'ont été étudiées jusqu'ici que sur un nombre de composés relativement restreint.

Je rappellerai notamment les recherches de M. Berthelot sur la chaleur de formation du chlorhydrate d'amylène (¹) et sur le chloral (²), celles de MM. Berthelot et Louguinine sur les chlorures d'acides (³), et enfin celles de MM. Berthelot et Matignon qui ont fait connaître une méthode générale s'appliquant indistinctement à tous les dérivés organiques chlorés et qui a rendu abordable l'étude thermochimique de ces composés.

Enfin, plus récemment encore, au laboratoire de Chimie organique du Collège de France, M. Rivals, dans sa thèse de doctorat, a fait une étude détaillée de toute une série d'acides et d'aldéhydes chlorés de la série grasse et de la série aromatique.

Mais, dans toutes ces recherches, l'occasion ne s'est point présentée d'étudier d'une manière systématique tous les termes de substitution chlorés qu'un même composé est susceptible de fournir et de se rendre compte de la variation qu'apporte dans les chaleurs de formation l'accumulation des atomes de chlore dans une molécule organique.

Ces déterminations m'ont également paru désirables à un autre point de vue. On sait, en effet, depuis les recherches de M. Berthelot sur les acides chloracétiques, que la fonction acide de l'acide acétique s'accroît en intensité avec l'apport de l'élément halogène. D'autre part, M. Rivals a montré, au contraire, que la substitution d'un atome de chlore à un atome d'hydrogène dans l'acide ben-

---

(¹) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5ᵉ série, t. IX, p. 292.
(²) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5ᵉ série, t. XII, p. 542.
(³) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5ᵉ série, t. VI, p. 289.

zoïque ne modifie pas sensiblement l'intensité du caractère acide dans ce composé. Or, on a vu dans les pages qui précèdent que la fonction quinone est caractérisée thermochimiquement par la propriété de fixer une molécule d'hydrogène H^2 pour engendrer un paradiphénol ou hydroquinone, fixation qui, pour la benzoquinone

$$C^6H^4O^2 + H^2 = C^6H^6O^2,$$

est accompagnée d'un dégagement de chaleur voisin de 42^{Cal}.

Cette quantité varie-t-elle avec l'introduction progressive du chlore dans la molécule? Et s'il y a variation, dans quel sens se produit-elle? Telle est l'intéressante question qui se posait.

Enfin, la nature chimique toute spéciale du chloranile, sa décomposition caractéristique par les alcalis pour donner des chloranilates alcalins :

$$C^6Cl^4O^2 + 4KOH = C^6Cl^2(OK)^2O^2 + 2KCl + 2H^2O,$$

réaction absolument anormale dans la série aromatique, où les atomes de chlore fixés au noyau benzénique ne sont pas, en général, déplaçables par les alcalis, constituaient une raison de plus pour m'engager dans la voie de l'étude des composés chlorés de la quinone ordinaire.

J'étudierai parallèlement les quinones chlorées et leurs hydroquinones.

La méthode que j'ai employée pour déterminer la chaleur de formation de ces composés est celle qui a été indiquée en 1891 par MM. Berthelot et Matignon [1]. Je la rappellerai en quelques mots : Elle consiste à brûler les composés organiques chlorés dans la bombe calorimétrique au sein de l'oxygène, sous la pression de 25 atmosphères. Dans ces conditions, le chlore se transforme partiellement

---

(1) BERTHELOT et MATIGNON, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6e série, t. XXIII, p. 507 et 537, et t. XXVIII, p. 126 et 565.

en acide chlorhydrique et reste en partie à l'état de liberté. Pour ramener le système à un état final bien défini, MM. Berthelot et Matignon effectuent la combustion en présence d'une solution d'acide arsénieux dans l'acide chlorhydrique étendu. Dans ces conditions, tout le chlore libre est ramené intégralement et en quelques minutes à l'état d'acide chlorhydrique étendu. Il suffit, après la combustion, de déterminer la quantité d'acide arsénieux oxydé, pour calculer la correction à faire subir aux résultats. On peut se servir, pour cela, d'une solution de permanganate de potassium préalablement titrée au moyen d'acide oxalique; mais il m'a paru préférable d'opérer le titrage de l'acide arsénieux, avant et après l'opération, par l'iode en présence de bicarbonate de potassium en excès. Le terme de l'oxydation est ainsi beaucoup plus facilement saisi que dans le cas où le permanganate de potassium est employé, car l'emploi de ce sel donne des résultats peu satisfaisants, quand la liqueur à oxyder renferme de l'acide chlorhydrique, le virage, dans ce cas, manquant de netteté.

Cette méthode donne d'excellents résultats, surtout quand on l'applique aux composés peu riches en chlore. Ces corps brûlent en général très bien et l'absorption du chlore libre produit dans leur combustion y est aussi généralement rapide.

Plus la teneur en chlore s'élève, plus la combustion devient difficile; il est alors nécessaire, tant pour la rendre possible, que pour limiter la quantité de chlore libre, d'ajouter à la substance un combustible auxiliaire riche en hydrogène (camphre ou naphtalène) dont la chaleur de combustion a dû être préalablement déterminée avec la plus grande précision, et il arrive ainsi que la quantité de chaleur mesurée expérimentalement puisse être de cinq à six fois multiple de la chaleur de combustion propre du corps.

Toutes ces circonstances interviennent pour affecter le degré de précision des mesures.

Les déterminations qui suivent ont été effectuées avec le plus grand soin ; j'ai rejeté systématiquement toute expérience dans laquelle une trace de chlore a été trouvée dans les produits de la combustion. Néanmoins, étant données, d'une part, les corrections souvent considérables que subissent les résultats expérimentaux, et, d'autre part, l'impossibilité de les contrôler par aucune autre méthode calorimétrique directe, je crois qu'il faut simplement considérer comme des valeurs approchées les chaleurs de combustion qui suivent et les chaleurs de formation qui en dérivent.

Monochloroquinone : $C^6H^3ClO^2$. — Cette quinone a été préparée en oxydant l'hydroquinone correspondante par le mélange chromique, à la température de 0°. Le produit a été purifié par de nombreuses cristallisations dans l'alcool très étendu, de manière à le débarrasser d'une petite quantité de 2-5 dichloroquinone qui l'accompagne. Le point de fusion trouvé a été de 57° (point indiqué 57°). Le dosage du chlore dans ce composé a fourni les résultats suivants :

Trouvé : Cl pour 100 = 24,74 ; calculé pour $C^6H^3ClO^2$: Cl = 24,91.

La monochloroquinone a été brûlée dans la bombe, dans l'oxygène, sous la pression de 25 atmosphères. Cette combustion s'opère sans l'aide d'un combustible auxiliaire, la substance étant relativement riche en hydrogène.

Voici le résultat de ces déterminations :

	Matière employée.	Chaleur de combustion. de 1gr.
	gr	cal
I.	0,9544	4337,7
II.	1,0780	4336,9
III.	1,2643	4347,4
	Moyenne	4340,6

Soit $618^{Cal},5$ pour une molécule $C^6H^3ClO^2 = 142,5$. Ce nombre représente la quantité de chaleur dégagée à volume constant dans la réaction suivante :

$$C^6H^3ClO^2 \text{ sol.} + \tfrac{11}{2} O^2 + \text{eau liq.}$$
$$= 6CO^2 \text{ gaz.} + HCl \text{ diss.} + H^2O \text{ liq.}$$

On en déduit :

	Volume constant.	Pression constante.
Chaleur de combustion moléculaire....	$618^{Cal},5$	$618^{Cal},2$
Chaleur de formation par les éléments.	»	$+ 56^{Cal},0$

Cette dernière quantité nous permet de calculer la chaleur de formation de la monochloroquinone, à partir de la benzoquinone et du chlore gazeux.

On a, en effet,

$$C^6H^4O^2 \text{ sol.} + Cl^2 \text{ gaz.} = C^6H^3ClO^2 \text{ sol.} + HCl \text{ gaz..} \quad + 32^{Cal},6$$

La substitution de 1 atome de chlore à 1 atome d'hydrogène dans la quinone est donc accompagnée d'un dégagement de chaleur égal à $32^{Cal},6$. Cette quantité s'écarte légèrement de la valeur trouvée pour la substitution du premier atome de chlore dans l'acide acétique, soit $28^{Cal},2$.

Elle est, au contraire, voisine de celle que M. Rivals a trouvée pour la substitution du chlore dans l'acide benzoïque, soit $31^{Cal},4$.

Hydroquinone monochlorée : $C^6H^3Cl(OH)^2$. — Ce composé a été obtenu par l'action de l'acide chlorhydrique sec sur une solution chloroformique de benzoquinone, en suivant les indications de Levy et Schultz (¹). Le produit obtenu a été purifié par quatre cristallisations dans le chloroforme sec et une dans le benzène. Il fondait à 104°-105°. (Points indiqués 103°-104° et 106°.)

(¹) *Annalen*, t. CCX, p. 148.

Le dosage du chlore a fourni les résultats suivants :

Substance.................	0,4827
Ag Cl.....................	0,4842
Trouvé : Cl pour 100.......	24,80
Calculé : Cl...............	24,56

1° *Chaleur de dissolution dans l'eau.* — Deux déterminations ont été faites vers la température de 22°; dans l'une on a dissous $4^{gr},3742$ dans 200^{cc}, soit 1 molécule dans $6^{lit},6$, on a trouvé pour 1 molécule :

$$Q = -4^{Cal},06.$$

Dans l'autre $1^{gr},6422$ ont été dissous dans 200^{cc}, ce qui a donné pour la dissolution d'une molécule

$$Q = -4^{Cal},27.$$

Ces deux nombres ne sont pas sensiblement différents de ceux qui ont été trouvés pour l'hydroquinone ordinaire, soit $-4^{Cal},4$.

2° *Chaleur de combustion.* — La combustion dans l'oxygène a été effectuée sans l'aide d'un combustible auxiliaire.

Trois expériences ont été faites qui ont donné respectivement pour 1^{gr} de matière :

$$4488^{cal},6,\quad 4488^{cal},7,\quad 4467^{cal},8;\quad \text{moyenne : } 4481^{cal},7.$$

Soit $647^{Cal},6$ pour 1 molécule $C^6H^5ClO^2 = 144,5$.

Ce nombre se rapporte à la réaction

$$C^6H^5ClO^2 \text{ sol.} + 6O^2 \text{ gaz} + \text{eau liq.}$$
$$= 6CO^2 \text{ gaz.} + HCl \text{ diss.} + 2H^2O \text{ liq.}$$

On en déduit pour la monochlorhydroquinone les valeurs suivantes :

	Cal
Chaleur de combustion moléculaire à volume constant.	647,6
Chaleur de combustion moléculaire à pression constante.	647,6
Chaleur de formation à partir des éléments..........	+ 95,6

Cette dernière quantité permet de calculer la chaleur de formation de l'hydroquinone monochlorée, à partir de l'hydroquinone ordinaire. On a, en effet,

$$C^6H^6O^2 \text{ sol.} + Cl^2 \text{ gaz.} = H\,Cl \text{ gaz.} + C^6H^5ClO^2 \text{ sol.} \quad +30^{Cal},6$$

Ce nombre est voisin de celui qui a été trouvé plus haut pour la substitution chlorée dans la quinone ordinaire.

La connaissance des chaleurs de formation de la monochloroquinone et du paradiphénol correspondant nous permet d'établir les équations thermochimiques de réduction et d'oxydation de ces composés, données qu'il est intéressant de comparer pour les diverses quinones.

Ainsi l'on a pour la réduction de la quinone monochlorée :

$$C^6H^3ClO^2 \text{ sol.} + H^2 = C^6H^3Cl(OH)^2 \text{ sol} \ldots \quad +39^{Cal},6$$

quantité légèrement inférieure (de $2^{Cal},3$), au nombre de $41^{Cal},9$ qui exprime la chaleur de réduction de la benzoquinone.

Réciproquement, l'oxydation de la monochlorhydroquinone sera représentée par

$$C^6H^3Cl(OH)^2 \text{ sol.} + O = C^6H^3ClO^2 \text{ sol.} + H^2O \text{ liq} \ldots \quad +29^{Cal},4$$

c'est-à-dire par un nombre légèrement supérieur à la chaleur d'oxydation de la benzohydroquinone ($27^{Cal},1$).

Les chaleurs de réduction de la quinone et de son dérivé monochloré, bien que voisines, paraissent donc être différentes, la première étant supérieure à la seconde. L'introduction d'un atome de chlore dans la molécule de la quinone paraît donc avoir pour effet de diminuer légèrement le pouvoir oxydant ou plutôt déshydrogénant de ce composé.

DICHLOROQUINONES.

Il existe trois dérivés dichlorés de la quinone ordinaire :

1° La 2-5 *dichloroquinone*

CO
Cl
Cl
CO

2° La 2-3 *dichloroquinone*

CO
Cl
Cl
CO

3° La 2-6 *dichloroquinone*

CO
Cl Cl
CO

Cette dernière est plus facile à obtenir à l'état de pureté que ses isomères. Je l'ai seule étudiée. D'ailleurs, toutes les déterminations qui ont été faites dans la série benzénique sur les isomères de position ortho, méta et para, ont montré que cette isomérie n'entraîne pas de variation appréciable dans les chaleurs de formation. Il m'a donc paru suffisant de déterminer cette valeur pour un seul des isomères considérés et pour son produit de réduction, la 2-6 dichlorohydroquinone.

2-6 *Dichlorobenzoquinone*. — Ce composé a été préparé par oxydation du trichlorophénol symétrique $C^6H^2(OH)Cl^3$ 1.2.4,6 par l'anhydride chromique en so-

lution acétique, suivant le mode opératoire avantageux indiqué par Kehrmann et Tiesler [1].

Il a été obtenu sous forme de très belles aiguilles d'un jaune d'or fondant à 121°-122° (point indiqué 120°).

Un dosage de chlore a fourni

Cl pour 100.............. 39,8

La théorie pour $C^6H^2Cl^2O^2$ demande

Cl...................... 40,11

La combustion dans la bombe a été opérée en présence de camphre. Voici le résultat des déterminations :

	Poids de $C^6H^2Cl^2O^2$.	Poids de camphre.	Chaleur dégagée par gramme.
I........	0,8861	0,3077	3285,0
II.......	0,8263	0,7349	3279,2
		Moyenne........	3282,1

soit pour une molécule $C^6H^2Cl^2O^2 = 177$

$$Q = 580^{\text{Cal}},9.$$

Cette quantité représente la chaleur dégagée dans la réaction suivante

$$C^6H^2Cl^2O^2 \text{ sol.} + 5O^2 \text{ gaz} + \text{eau} = 6CO^2 \text{ gaz} + 2HCl \text{ dissous}$$

s'effectuant à volume constant.

On en déduit les valeurs suivantes :

	Cal
Chaleur de combustion moléculaire à volume constant.	580,9
Chaleur de combustion moléculaire à pression constante.	580,4
Chaleur de formation par les éléments $C^6(\text{diamant}) + H^2 + Cl^2 + O^2 = C^6H^2Cl^2O^2$ sol......	+ 64,2

(1) *J. pr. Chem.*, 2, 40, 480.

En introduisant cette quantité dans l'équation de formation de la dichloroquinone, on trouve

$C^6H^4O^2$ sol. + 2 Cl^2 gaz = $C^6H^2Cl^2O^2$ sol. + 2 HCl gaz. +62^{Cal},8

La substitution de deux atomes de chlore à deux atomes d'hydrogène dans la quinone est donc accompagnée d'un dégagement de chaleur de 62^{Cal},8 ; soit 31^{Cal},4 pour chacune des substitutions chlorées, nombre différant peu de 32^{Cal},6, valeur trouvée pour la première substitution.

Hydroquinone dichlorée 2-6 $C^6H^2Cl^2(OH)^2$. — Ce diphénol a été préparé en faisant agir un courant d'anhydride sulfureux sur la 2-6 dichloroquinone mise en suspension dans l'eau. Quand le produit est complètement dissous, on concentre dans le vide; les cristaux qui se déposent après refroidissement sont purifiés par cristallisation dans l'alcool aqueux. Le point de fusion trouvé a été 162°-163° (points indiqués : 157°-158° et 164°).

Dosage de chlore :

Substance	0,3554
AgCl	0,5667
Trouvé	Cl = 39,43
Calculé	Cl = 39,66

La combustion de ce composé dans la bombe présente quelques difficultés. Elle nécessite l'emploi d'un combustible auxiliaire; d'autre part, le camphre qui a été employé pour cet usage se liquéfie au contact de la dichlorohydroquinone, qui se comporte d'ailleurs en cela comme la plupart des composés phénoliques. J'ai tourné la difficulté, en séparant le camphre de la substance, au moyen d'une très mince couche de coton nitrique. La quantité nécessaire pour cet usage est d'ailleurs minime et n'excède en aucun cas 0^{gr},04.

On sait que les divers cotons-poudres fournis par le

commerce présentent des compositions très variables suivant leur mode de préparation et, par suite, dégagent en brûlant des quantités de chaleur très différentes. Il a donc été nécessaire de déterminer avec soin la chaleur de combustion de la cellulose nitrée qui m'a servi. Une série d'expériences faites dans ce but m'a donné comme moyenne, pour $0^{gr},01$: $24^{cal},1$. C'est ce chiffre qui m'a servi pour les corrections à faire subir aux résultats expérimentaux.

D'autre part, l'emploi de cette lame de coton-poudre présente un autre avantage : il permet de supprimer la spirale de fer destinée à l'allumage. Pour cela, la pastille de substance étant déposée au fond de la capsule de platine, on lui superpose une pastille de camphre enveloppée dans un petit sachet de coton-poudre à paroi très mince, et l'on remplace la spirale de fer par un fil de platine de très faible section que l'on met en contact avec le coton nitrique. Le fil de platine, en rougissant par le courant, détermine la combustion de la nitrocellulose et, par suite, celle du camphre et de la substance elle-même. Ce mode opératoire m'a été suggéré par la lecture du travail de M. Delépine sur la chaleur d'oxydation du tungstène; il a également été employé pour les hydroquinones tri- et tétrachlorées.

J'ai effectué, pour la dichlorhydroquinone, deux séries d'expériences. La première comprenait trois opérations dans lesquelles le camphre a été employé en quantité trop faible; dans chacune d'elles on a trouvé du chlore libre après la combustion; la moyenne de ces trois déterminations a fourni pour 1^{gr} de substance : 3320^{cal}. Ces expériences ont été rejetées.

Dans la seconde, la quantité de camphre a été augmentée et, dans les produits de la combustion, on n'a pu déceler soit par les réactifs, soit par l'odorat, la moindre trace de chlore.

Voici les résultats de cette série :

Première opération.

Substance	$0^{gr},4997$
Camphre	$0^{gr},6191$
Coton-poudre	$0^{gr},0287$
Chaleur brute dégagée	$7576^{cal},7$
Chaleur dégagée par la combustion de la substance	$1717^{cal},0$

soit, pour 1^{gr}, $Q = 3436^{cal},1$.

Seconde opération.

Substance	$0^{gr},5547$
Camphre	$0^{gr},5205$
Coton-poudre	$0^{gr},0366$
Chaleur dégagée	$6884^{cal},5$
Chaleur propre à la substance	$1914^{cal},5$

soit, pour 1^{gr}, $Q = 3446^{cal},3$.

La moyenne de ces deux déterminations est de $3441^{cal},2$; soit $615^{Cal},9$ pour une molécule $C^6H^2Cl^2(OH)^2 = 179$. Cette quantité représente la chaleur dégagée à volume constant dans la réaction

$$C^6H^4Cl^2O^2 \text{ sol.} + \tfrac{11}{2}O^2 \text{ gaz} + \text{eau liq.}$$
$$= 6CO^2 \text{ gaz} + 2HCl \text{ diss.} + H^2O \text{ liq.}$$

On en déduit les valeurs suivantes pour la 2-6 dichlorhydroquinone :

	Cal
Chaleur de combustion moléculaire à volume constant..	615,9
» » à pression constante.	615,7
Chaleur de formation moléculaire à partir des éléments.	+97,9

Cette dernière quantité permet de calculer :

1° La chaleur de formation du composé à partir de l'hydroquinone solide et du chlore gazeux.

On a, en effet,

$$C^6H^6O^2 \text{ sol.} + 2Cl^2 \text{ gaz} = C^6H^4Cl^2O^2 \text{ sol.} + 2HCl \text{ gaz}. \quad +54^{Cal},6$$

La substitution de 2 atomes de chlore à 2 atomes d'hy-

drogène dans l'hydroquinone dégage donc $54^{Cal},6$; soit $27^{Cal},3$ pour chaque substitution, quantité un peu plus faible que celle ($30^{Cal},3$) qui accompagne la première substitution.

2° La chaleur de réduction de la dichloroquinone :

$$C^6H^2Cl^2O^2 \text{ sol.} + H^2 = C^6H^2Cl^2(OH)^2 \text{ sol.} \ldots\ldots\ldots\ldots \quad +33^{Cal},7$$

3° La chaleur d'oxydation de la dichlorhydroquinone :

$$C^6H^2Cl^2(OH)^2 \text{ sol.} + O = C^6H^2Cl^2O^2 \text{ sol.} + H^2O \text{ liq.} \quad +35^{Cal},6$$

Trichloroquinone : $C^6HCl^3O^2$. — Ce composé a été préparé en oxydant la trichlorhydroquinone. Cette oxydation a été opérée par le mélange chromique à zéro. Il est assez difficile d'obtenir la trichloroquinone absolument exempte de tétrachloroquinone. On y arrive néanmoins en épuisant le produit obtenu dans l'opération ci-dessus, par une quantité d'alcool froid insuffisante pour le dissoudre en totalité; le chloranile, peu soluble dans l'alcool, reste en grande partie dans le résidu. Le produit obtenu au moyen de la solution alcoolique est ensuite purifié par plusieurs cristallisations dans l'alcool étendu. Point de fusion : 165°-166°.

Dosage de chlore :

Substance....................	$0^{gr},2527$
AgCl........................	$0^{gr},5163$
Trouvé : Cl pour 100..........	50,52
Calculé : »	50,35

Cette substance a été brûlée dans la bombe avec l'aide du camphre. La combustion a fourni les résultats suivants rapportés à 1^{gr} :

2599,4, 2588,8; moyenne : 2594,1,

soit, pour une molécule $C^6HCl^3O^2 = 211,5$,

$$Q = 548^{Cal},8,$$

pour la réaction suivante s'effectuant à volume constant :

$$C^6HCl^3O^2 \text{ sol.} + \tfrac{9}{2}O^2 + H^2O \text{ liq.} = 6CO^2 \text{ gaz} + 3HCl \text{ diss.}$$

On en déduit pour la trichloroquinone :

	Cal
Chaleur de combustion moléculaire à volume constant...	548,6
» » à pression constante.	547,8
Chaleur de formation par les éléments................	+67,2

Enfin, en introduisant cette dernière valeur dans l'équation

$$C^6H^4O^2 \text{ sol.} + 3Cl^2 \text{ gaz} = 3HCl \text{ gaz} + C^6HCl^3O^2 \text{ sol.},$$

qui exprime la génération de la trichloroquinone, à partir de la benzoquinone, on trouve que cette réaction est accompagnée d'un dégagement de chaleur de $+87^{Cal},8$, soit $29^{Cal},2$ pour chaque substitution.

Hydroquinone trichlorée : $C^6HCl^3(OH)^2$. — J'ai purifié ce composé en le faisant cristalliser dans l'acide acétique bouillant; j'ai obtenu par refroidissement des prismes monocliniques transparents. Ces cristaux, abandonnés à l'air, s'effleurissent en perdant de l'acide acétique et deviennent d'un blanc opaque. Ils se conservent au contraire parfaitement transparents dans un flacon bouché. Ils représentent une combinaison moléculaire de trichlorhydroquinone et d'acide acétique.

Pour déterminer la quantité d'acide acétique de cristallisation qu'ils contiennent, les cristaux ont été essorés soigneusement entre deux doubles de papier à filtrer et portés à 130° jusqu'à disparition d'odeur acétique; j'ai trouvé :

I. Substance......................	1,6203
Perte..........................	0,5950

soit $C^2H^4O^2$ pour 100 : 36,7

II. Substance......................	2,2580
Perte..........................	0,8072

soit $C^2H^4O^2$ pour 100 : 35,7.

La théorie pour $C^6HCl^3(OH)^2 + 2H^4O^2C^2$ demande

$C^2H^4O^2$ pour 100 35,9

Ces cristaux ont été broyés avec un peu d'eau pour les priver de leur acide acétique; la substance, après avoir été séchée, a été de nouveau cristallisée dans le benzène bouillant. Point de fusion 135° (point indiqué 134°).

Le dosage du chlore a donné

Cl pour 100 : trouvé : 49,61; calculé : 49,88.

La combustion a été opérée avec l'aide du camphre et en observant les précautions qui ont été indiquées pour la dichlorohydroquinone.

J'ai trouvé pour 1^{gr}

$2784^{cal},0$, $2783^{cal},0$, $2795^{cal},0$, moyenne : $2787^{cal},3$,

soit pour une molécule $C^6H^3Cl^3O^2 = 213,5$

$$Q = 595^{Cal},0,$$

quantité de chaleur dégagée dans la réaction

$$C^6Cl^3O^2H^3 \text{ sol.} + 5O^2 + \text{eau} = 6CO^2 \text{ gaz} + 3HCl \text{ diss.}$$

On en déduit les données suivantes :

	Cal
Chaleur de combustion moléculaire à volume constant...	595,0
» à pression constante.	594,5
Chaleur de formation par les éléments................	+89,5

En introduisant cette dernière valeur dans l'équation qui exprime la formation de la trichlorohydroquinone à partir de l'hydroquinone, on trouve

$$C^6H^6O^2 \text{ sol.} + 3Cl^2 \text{ gaz} = C^6H^3Cl^3O^2 \text{ sol.} + 3HCl \text{ gaz.} \quad +68^{Cal},2$$

soit $22^{Cal},7$ pour chaque substitution chlorée.

Nous pouvons de même exprimer :

1° La chaleur de réduction de la trichloroquinone

$$C^6HCl^3O^2 \text{ sol.} + H^2 = C^6HCl^3(OH)^2 \text{ sol} \ldots\ldots\ldots\ldots \quad +22^{Cal},3$$

2° La chaleur d'oxydation de l'hydroquinone correspondante

$C^6HCl^3(OH)^2$ sol. + O = $C^6HCl^3O^2$ sol. + H^2O liq... + $46^{Cal},7$

Ces valeurs s'écartent déjà très nettement de celles que nous avons obtenues pour les composés moins halogénés étudiés plus haut.

Tétrachloroquinone (*chloranile*) : $C^6Cl^4O^2$. — Le chloranile sur lequel j'ai expérimenté venait de la maison Kahlbaum; je l'ai purifié par sublimation, puis par plusieurs cristallisations dans l'alcool bouillant. Il fut ainsi obtenu sous forme de très belles paillettes d'un jaune brillant.

Dosage de chlore (Carius) :

Substance	0,2077
AgCl	0,4857

Cl pour 100 : trouvé : 57,8; calculé : 57,7.

La combustion de ce composé dans la bombe a été assez laborieuse; enfin, après une série d'essais infructueux, j'ai effectué plusieurs opérations dans lesquelles le chlore libre n'a pu être décelé dans les produits de la combustion; mais il a fallu, pour arriver à ce résultat, employer des quantités de camphre relativement considérables.

Voici les données générales de deux expériences :

	Poids de substance.	Poids de camphre.	Chaleur dégagée par gramme de matière.
			cal
I	$0^{gr},4403$	0,6213	2118,8
II	$0^{gr},3322$	0,6390	2110,3
		Moyenne	2114,5

soit pour une molécule $C^6Cl^4O^2 = 246$

$$Q = 520^{Cal},1,$$

pour la réaction

$$C^6Cl^4O^2 \text{ sol.} + 4O^2 + 2H^2O \text{ liq.} = 6CO^2 \text{ gaz} + 4HCl \text{ diss.}$$

D'où l'on déduit les valeurs suivantes :

Chaleur de combustion moléculaire :

	Cal
1° à volume constant............	520,1
2° à pression constante..........	519,0
Chaleur de formation du chloranile à partir des éléments......	+66,4

Enfin la chaleur de formation à partir de la quinone ordinaire sera donnée par la relation

$$C^6H^4O^2 \text{ sol.} + 4Cl^2 \text{ gaz} = C^6Cl^4O^2 \text{ sol.} + 4HCl \text{ gaz..} \quad +109^{Cal},0$$

soit $27^{Cal},2$ pour chaque substitution chlorée.

Tétrachlorohydroquinone (*hydrochloranile*) :

$$C^6Cl^4(OH)^2.$$

— Ce composé se prépare en réduisant le chloranile. Les agents de réduction indiqués dans Beilstein sont le phosphore rouge et l'acide iodhydrique, ou simplement l'acide chlorhydrique. On peut également l'obtenir en faisant agir l'acide chlorhydrique gazeux sur une solution acétique de trichloroquinone, comme l'ont montré Levy et Schultz.

J'ai été amené, en étudiant l'action de l'hydroxylamine sur le chloranile, à trouver un mode de réduction extrêmement pratique.

On sait que l'ammoniaque réagit sur le chloranile en donnant des produits différents, suivant qu'on l'emploie en solution aqueuse ou alcoolique.

Dans le premier cas, on obtient le composé

$$C^6Cl^2(AzH^2)(OH)O^2;$$

avec l'ammoniaque alcoolique, au contraire, il se forme

$$C^6Cl^2(AzH^2)^2O^2.$$

J'espérais, en faisant agir l'hydroxylamine libre en très grand excès, obtenir des composés analogues; mais ce corps agit non pas comme base, mais comme réducteur. L'action de l'hydroxylamine sur les quinones sera examinée plus loin : je me bornerai à indiquer ici le mode de préparation que j'ai suivi pour l'hydrochloranile.

Préparation de la tétrachlorohydroquinone. — On place dans un ballon 10^{gr} de chloranile, que l'on imbibe d'alcool pour le rendre apte à être mouillé par l'eau. D'autre part, on dissout 30^{gr} de chlorhydrate d'hydroxylamine dans 200^{cc} d'eau et l'on ajoute de la soude jusqu'à virage à la phtaléine. Quand ce point est atteint, on fait disparaître la coloration, en ajoutant une petite quantité de chlorhydrate d'hydroxylamine. La solution ainsi préparée renferme l'oxyammoniaque en solution, sans aucune trace de soude libre. On la verse alors sur le chloranile; la masse s'échauffe notablement, il se produit un abondant dégagement gazeux; on laisse réagir à froid, en agitant de temps en temps. Quand la réaction est complètement calmée, on porte le mélange au bain-marie pendant un quart d'heure. On laisse refroidir la liqueur, dont la teinte est légèrement rosée. Il reste au fond du ballon un abondant précipité rose que l'on sépare et que l'on fait cristalliser dans l'acide acétique bouillant. Par refroidissement se déposent des cristaux que l'on dissout dans un peu d'alcool et que l'on précipite par un excès d'eau. La liqueur séparée de ce précipité ne doit plus se colorer en jaune par l'acide iodique, ni réduire le nitrate d'argent, ce qui indiquerait la présence de trichlorohydroquinone dans le mélange.

Le chloranile commercial renferme toujours de la trichloroquinone; on obtient donc, en le réduisant, un mélange des deux hydroquinones tri et tétrachlorées. La méthode indiquée ci-dessus permet d'éliminer facilement la trichlorohydroquinone de l'hydrochloranile.

J'ai trouvé, comme dans le cas de l'hydroquinone tri-

chlorée, que les cristaux qui se déposent quand on fait cristalliser l'hydrochloranile dans l'acide acétique sont une combinaison moléculaire de l'hydrochloranile avec l'acide acétique.

Cette combinaison forme de belles lamelles constituées par des prismes monocliniques accolés; elle s'effleurit lentement à la température ordinaire et rapidement dès que l'on chauffe et devient alors d'un blanc pur.

L'acide acétique a été dosé dans cette combinaison, en chauffant à 130°, jusqu'à disparition d'odeur acétique.

J'ai trouvé :

Substance	1,0810
Perte à 10°	0,3517

Trouvé $C^2H^4O^2$ pour 100 : 32,53

Calculé pour $C^6Cl^4(OH)^2 + 2C^2H^4O^2$

$C^2H^4O^2$ pour 100	32,60

Ce composé, comme il vient d'être dit, s'altère à l'air en perdant son acide acétique, mais se conserve parfaitement dans un flacon bouché, la décomposition s'arrêtant, dans ce cas, dès que la tension de dissociation de ce diacétate atteint une certaine valeur pour laquelle l'espace est saturé de vapeurs acétiques.

La combinaison diacétique a été dissoute dans l'alcool et reprécipitée par l'eau; on obtient ainsi une belle poudre blanche qui, après recristallisation dans le benzène, a été analysée.

Point de fusion 234°.

Dosage de chlore :

Substance	0,2162
AgCl	0,4972

Cl pour 100 : trouvé : 56,88; calculé : 57,25.

Chaleur de formation de l'hydrochloranile. — La combustion de ce composé dans la bombe n'a pu être effectuée

dans de bonnes conditions qu'en plaçant la substance entre deux pastilles de camphre.

Voici les résultats obtenus :

Matière employée.	Chaleur de combustion de 1^{gr}.
	cal
0,5681	2286,4
0,4863	2257,2
0,6911	2292,9
Moyenne..	2278,8

En rapportant à une molécule $C^6Cl^4O^2H^2 = 248$, on trouve

$$Q = 565^{Cal},1$$

pour la réaction

$$C^6Cl^4O^2H^2 \text{ sol.} + \tfrac{9}{2}O^2 + H^2O \text{ liq.} = 6\,CO^2 \text{ gaz} + 4\,HCl \text{ diss.}$$

On en déduit pour la tétrachlorohydroquinone les valeurs suivantes :

	A volume constant.	A pression constante
	Cal	Cal
Chaleur de combustion moléculaire.......	566,1	564,3
Chaleur de formation moléculaire $C^6 + Cl^4 + O^2 + H^2 = C^6Cl^4O^2H^2$ sol...	»	+90,1

La chaleur de formation à partir des éléments nous permet d'établir plusieurs données intéressantes.

1° La chaleur de formation de l'hydrochloranile, à partir de l'hydroquinone.

On a, en effet,

$$C^6H^6O^2 \text{ sol.} + 4\,Cl^2 = 4\,HCl \text{ gaz} + C^6Cl^4O^2H^2 .. \quad + 90^{Cal},8$$

soit $4 \times 22^{Cal},7$.

Chacune des substitutions chlorées est donc accompagnée d'un dégagement de chaleur de 23^{Cal} environ, nombre égal à celui que nous avons trouvé pour la valeur ther-

mique de la substitution chlorée dans la trichlorohydroquinone.

2° La chaleur de formation de la tétrachlorohydroquinone à partir du chloranile, réaction qui représente son mode de production normal,

$$C^6Cl^4O^2 \text{sol.} + H^2 = C^6Cl^4(OH)^2 \text{sol.} \ldots\ldots\ldots\ldots \quad +23^{Cal},7$$

La réduction ou hydrogénation de la quinone tétrachlorée représente donc une réaction exothermique du même ordre que celle de la trichloroquinone.

3° Enfin, en étudiant la réaction inverse, on peut calculer, au point de vue thermochimique, l'oxydation de l'hydroquinone tétrachlorée

$$C^6Cl^4(OH)^2 \text{sol.} + O = H^2O \text{ liq.} + C^6Cl^4O^2 \ldots\ldots \quad +45^{Cal},3$$

Ici encore, nous trouvons une valeur voisine de celle que nous avons établie pour la trichlorohydroquinone.

Pour achever cette étude des composés chlorés de la benzoquinone et de la benzohydroquinone, et pour en tirer les conclusions qu'elle comporte, il est nécessaire de jeter un coup d'œil d'ensemble sur les principales données numériques obtenues dans les déterminations qui précèdent.

Pour rendre les comparaisons plus faciles, j'ai dressé deux tableaux; le premier se rapporte aux quinones chlorées, le second aux chlorhydroquinones.

1° *Quinones chlorées.*

	Chaleur de formation.	Valeur de la substitution chlorée.	Chaleur de réduction
Benzoquinone.......... ...	45,4	»	41,9
Chloroquinone............	56,0	32,6	39,6
Dichloroquinone..........	64,2	2 × 31,4	33,7
Trichloroquinone.........	67,2	3 × 29,2	22,3
Tétrachloroquinone.......	66,4	4 × 27,2	23,7

2° Chlorhydroquinones.

	Chaleur de formation.	Valeur de la substitution chlorée.	Chaleur d'oxydation.
Hydroquinone	87,3	»	27,1
Chlorhydroquinone	95,6	30,3	29,4
Dichlorhydroquinone	97,9	2 × 27,3	35,6
Trichlorhydroquinone	89,5	3 × 22,7	46,7
Tétrachlorhydroquinone	90,1	4 × 22,7	45,3

L'inspection des tableaux qui précèdent permet d'établir plusieurs relations intéressantes.

1° Pour les chloroquinones, la première substitution chlorée s'effectue avec un dégagement de chaleur de $32^{Cal},6$. Cette valeur, qui est comparable à celle qui accompagne l'introduction du premier atome de chlore dans l'acide benzoïque ($31^{Cal},4$), va en décroissant à mesure que le chlore s'accumule dans la molécule. Cette décroissance est encore plus marquée pour les hydroquinones chlorées, où la valeur thermique de substitution passe de $30^{Cal},3$ à $22^{Cal},7$.

Cela s'accorde d'ailleurs parfaitement avec les déterminations faites antérieurement par d'autres expérimentateurs et dans des séries différentes. Ainsi, MM. Berthelot et Matignon ont mesuré les chaleurs de formation du paradichlorobenzène et de l'hexachlorobenzène, et, en écrivant les équations de génération de ces composés, à partir du benzène, ils ont trouvé pour le dérivé dichloré

$$C^6H^6 \text{ sol.} + 2Cl^2 = C^6H^4Cl^2 \text{ sol.} + 2HCl \text{ gaz.} \quad + 87^{Cal},4 (2\times 43,7)$$

soit $43^{Cal},7$ pour chaque substitution.

De même pour l'hexachloré

$$C^6H^6 \text{ sol.} + 6Cl^2 = C^6Cl^6 \text{ sol.} + 6HCl \text{ gaz..} \quad + 219^{Cal},4 (6\times 36,5)$$

soit $36^{Cal},5$ par atome de chlore substitué.

La valeur thermique de la substitution chlorée passe donc ici de $43^{Cal},7$ à $36^{Cal},5$.

Plus récemment, dans sa thèse de doctorat, M. Rivals a déterminé les chaleurs de formation des éthers éthyliques des acides monochloracétique et dichloracétique et a trouvé respectivement pour valeur de la substitution d'un atome de chlore :

Monochloracétate d'éthyle..................	$35^{Cal},6$
Dichloracétate d'éthyle.................	$2\times29,3$

Enfin, M. Rivals a déterminé les mêmes valeurs pour les acétamides mono et trichlorées et a trouvé

Monochloracétamide	$37^{Cal},9$
Trichloracétamide...............	$3\times31,4$ (ou $3\times33,4$)

En résumé, des déterminations de MM. Berthelot et Matignon sur les dérivés du benzène, de celles de M. Rivals dans la série acétique et des recherches que j'ai effectuées sur les composés chlorés de la quinone et de l'hydroquinone, il résulte que la valeur thermique de substitution du chlore dans un composé organique décroît à mesure que le nombre des atomes de chlore augmente.

2° La seconde conclusion à tirer de ces mesures a trait au dégagement de chaleur qui accompagne la fixation de deux atomes d'hydrogène sur les quinones chlorées et que j'ai désigné sous le nom de *chaleur de réduction*.

Cette quantité va également en décroissant à mesure que le chlore s'accumule dans la molécule. La propriété oxydante ou, plus exactement, déshydrogénante diminue donc à partir de la benzoquinone jusqu'au chloranile.

La trichloroquinone semble, il est vrai, avoir une chaleur de réduction sensiblement égale à celle du chloranile, mais il est possible que ce chiffre doive être augmenté de quelques calories, étant donné le caractère approximatif des mesures de ce genre.

Ce résultat est intéressant et nous aurons l'occasion d'en faire usage plus loin à propos des quinhydrones.

3° Inversement, si nous considérons l'équation

$$\text{Hydroquinone sol.} + O = H^2O \text{ liq.} + \text{quinone sol.},$$

qui exprime l'oxydation des hydroquinones, la chaleur dégagée dans cette réaction aura sa plus faible valeur pour la benzohydroquinone, croîtra progressivement et atteindra sa plus grande valeur pour les produits les plus chlorés.

A côté du chloranile, il m'a paru nécessaire d'étudier l'acide chloranilique, qui en dérive par la substitution de deux oxhydryles phénoliques à deux atomes de chlore, et qui s'obtient le plus facilement, non seulement au moyen du chloranile, mais aussi en partant de la trichloroquinone.

Acide chloranilique (*dioxydichloroquinone*) : $C^6Cl^2O^2(OH)^2$. — Cet acide a été préparé suivant la méthode habituelle, par l'action de la soude à froid sur le chloranile.

Le chloranilate de sodium ainsi obtenu, décomposé par l'acide chlorhydrique concentré, fournit l'acide chloranilique. Ce composé, après plusieurs cristallisations dans l'eau bouillante, est obtenu sous forme d'hydrate renfermant 2 molécules d'eau de cristallisation. Cet hydrate séché à 120° jusqu'à poids constant a fourni pour

Substance	2gr,1013
H^2O	0gr,3170

soit H^2O pour 100 : 15,0.

Calculé pour $C^6Cl^2O^2(OH)^2 + 2H^2O$. $H^2O = 14,69$.

Dosage du chlore dans le corps anhydre :

Substance	0gr,2590
AgCl	0gr,3562

Trouvé Cl pour 100 : 34,01 ; calculé pour $C^6Cl^2O^4H^2$ Cl pour 100 : 33,97.

La combustion du corps anhydre dans l'oxygène à 25 atmosphères a donné les résultats suivants rapportés à 1^{gr} de substance :

$2329^{cal},8$, $2341^{cal},4$, $2323^{cal}6$; moyenne : $2331^{cal},6$

soit pour une molécule $C^6O^4H^2Cl^2 = 209$

$$Q = 487^{Cal},3,$$

quantité de chaleur dégagée dans la réaction suivante :

$C^6H^2O^4Cl^2$ solide $+ 4O^2 +$ eau liquide $= 6CO^2 + 2HCl$ dissous.

On en déduit :

Chaleur de combustion moléculaire de l'acide chloranilique :

	Cal
1° à volume constant......................	487,3
2° à pression constante.....................	486,2
Chaleur de formation par les éléments.......	+158,4

Cette chaleur de formation est considérable et parfaitement en rapport avec le mode de production de l'acide chloranilique. On sait, en effet, que dans la série benzénique le chlore, directement fixé au noyau, y reste en général, fermement attaché et n'est pas déplacé même par l'action de la potasse fondante et, *a fortiori*, par les solutions alcalines froides. Or, si l'on compare les chaleurs de formation de l'orthodichlorobenzène avec celle de la pyrocatéchine, le diphénol correspondant, on trouve :

	Cal
$C^6H^4Cl^2$ sol	41,6
$C^6H^4(OH)^2$ sol....................	87,6
Différence	46,0

Cette différence exprime la variation thermique qui accompagne le remplacement de 2 atomes de chlore par deux oxhydriles phénoliques. Les relations qui unissent le chloranile à l'acide chloranilique sont du même ordre; mais, si l'on compare les chaleurs de formation élémen-

taires de ces deux composés, on trouve :

	Cal
$C^6Cl^4O^2$ sol	66,4
$C^6Cl^2O^2(OH)^2$ sol	158,4
Différence	92,0

La substitution de 2OH à 2Cl produit donc ici un effet sensiblement double que dans le cas de l'orthodichlorobenzène.

Si maintenant nous comparons certains chlorures d'acides aux acides qu'ils engendrent, nous trouvons :

	Cal
Chlorure d'acétyle liq	117,2
Acide acétique liq	64,7
Différence	52,5

soit 105^{Cal} pour la création de deux fonctions acides :

	Cal
Chlorure de benzoyle liq	53,9
Acide benzoïque	91,9
Différence	38,0

soit 76 pour deux fonctions.

Pour le chlorure et l'acide maloniques, on trouve de même $103^{Cal},7$.

Ces comparaisons nous permettent de conclure que le remplacement de 2 atomes de chlore du chloranile par deux oxhydriles, pour former l'acide chloranilique, représente un phénomène thermique comparable à celui qui accompagne la génération d'un acide bibasique à partir de son dichlorure.

La réaction

$$C^6Cl^4O^2 \text{ sol.} + 2H^2O \text{ liq.} = 2HCl \text{ gaz} + C^6Cl^2O^2(OH)^2 \text{ sol.}$$

est endothermique (-2^{Cal}) et devient nettement endothermique en prenant HCl étendu, mais tous les essais que j'ai tentés à diverses températures, en vue d'effectuer la

transformation directe par l'eau du chloranile en acide chloranilique, sont restés infructueux. On sait qu'il n'en est pas de même si l'on a recours à une solution alcaline, en prenant la précaution d'imbiber le chloranile au moyen d'un peu d'alcool, de manière à rendre possible le contact avec la solution aqueuse alcaline. Dans ces conditions, la réaction s'opère avec dégagement de chaleur; malheureusement, elle s'effectue avec trop de lenteur pour qu'une mesure directe au calorimètre soit possible. J'ai donc été amené, tant pour déterminer la grandeur du phénomène thermique qui accompagne cette décomposition, que pour fixer l'intensité du caractère acide de l'acide chloranilique, à étudier un de ses sels, le chloranilate de sodium.

Chloranilate de sodium : $C^6Cl^2O^2(ONa)^2$. — Je me suis proposé de déterminer la chaleur de formation de ce sel à l'état solide.

Le chloranilate de sodium a été préparé en décomposant le chloranile par la soude. Il a été purifié par cristallisation dans l'eau chaude. J'ai ainsi obtenu un hydrate

$$C^6Cl^2O^2(ONa)^2 + 4H^2O.$$

Cet hydrate est le seul qui ait été décrit jusqu'ici.

Analyse :

	gr
Substance	0,5375
Perte à 120°	0,1183
SO^4Na^2	0,2293

soit trouvé : H^2O pour 100, 22,0; Na pour 100, 13,8.

La théorie demande pour $C^6Cl^2O^2(ONa)^2 + 4H^2O$:

H^2O	22,1
Na	14,1

Dans une autre préparation, j'ai obtenu de beaux cristaux dont l'aspect était sensiblement différent. Au lieu d'être d'un rouge grenat et transparents comme l'hydrate à $4H^2O$, ils étaient noirs et ne laissaient point passer la

lumière. De plus, quand on les pulvérisait, ils donnaient une poudre ayant l'aspect de l'oxyde puce de plomb, au lieu de la poudre d'un jaune ocré que fournit l'hydrate à $4H^2O$. L'analyse a montré que ces cristaux constituaient en effet un hydrate différent.

Séchés à 120°, ils ont perdu 17,44 et 17,5 pour 100 d'eau.

Le dosage du sodium a fourni :

Na pour 100	14,92

Calculé pour $C^6Cl^2O^4Na^2 + 3H^2O$:

H^2O	17,58
Na	14,98

Cet hydrate à $3H^2O$ n'a pas été décrit jusqu'ici.

Transformation réciproque des deux hydrates l'un dans l'autre. — Il était probable, *a priori*, que de ces deux hydrates, l'un se déposait à température relativement basse, et l'autre à température plus élevée ; c'est en effet ce qui se produit, et l'on peut à volonté obtenir l'une ou l'autre de ces combinaisons.

Pour cela, on dissout par exemple 6^{gr} d'hydrate à $3H^2O$ dans 120^{cc} d'eau ; on porte à l'ébullition quelque temps, on filtre et l'on chauffe de nouveau de manière à tout redissoudre. On plonge un thermomètre dans la solution ainsi obtenue, on laisse refroidir jusque vers 50° et l'on amorce avec un cristal de l'hydrate à $3H^2O$. On laisse ensuite refroidir jusque vers 35° et l'on sépare les cristaux qui se sont déposés, on les essore entre deux feuilles de papier non collé, et l'on y dose l'eau d'hydratation en chauffant à la température de 120° jusqu'à poids constant ; on a trouvé :

Substance	$1^{gr},6920$
Perte à 120°	$0^{gr},2964$

soit trouvé H^2O pour 100 : 17,51.

Calculé pour $C^6Cl^2O^2(ONa)^2 + 3H^2O$, $H^2O = 17.58$.
La liqueur qui a laissé déposer cet hydrate est chauffée de nouveau pour redissoudre les cristaux qui auraient pu se déposer, puis refroidie brusquement; au voisinage de 18° elle commence à laisser déposer l'hydrate rouge à $4H^2O$. Le dosage de l'eau d'hydratation fournit, en effet, les résultats suivants :

Substance.	$1^{gr},8840$
Perte à 120°.	$0^{gr},4155$

soit trouvé : H^2O pour $100 = 22,0$; calculé H^2O pour $100 = 22,1$.

Chaleur de formation à l'état solide. — Pour établir la chaleur de formation du chloranilate de sodium à l'état solide, j'ai déterminé d'abord la chaleur de dissolution du sel anhydre et de ses hydrates. J'ai trouvé :

Sel anhydre, $+1^{Cal},7$; Hydrate à $3H^2O$, $-9^{Cal},1$; Hydrate à $4H^2O$, $-10^{Cal},0$.

Il m'a été impossible de mesurer la chaleur de dissolution dans l'eau de l'acide chloranilique, à cause de la faible solubilité de ce composé. Néanmoins, j'ai pu mesurer sa chaleur de dissolution et celle de son hydrate dans la soude étendue.

J'ai trouvé pour la dissolution de l'acide anhydre dans $2NaOH(1 mol. = 40^{lit})$ $23^{Cal},9$ et $23^{Cal},6$; moyenne $23^{Cal},7$. La mesure offre ici quelque précision, l'élévation de température mesurée ayant été de $0°,3$ environ. On a donc

$$C^6Cl^2O^2(OH)^2 \text{ sol.} + 2NaOH \text{ diss.} = C^6Cl^2O^2(ONa)^2 \text{ diss.} \quad +23^{Cal},7$$

Pour l'acide hydraté le dégagement de chaleur a été de $20^{Cal},3$.

D'autre part, j'ai fait réagir au sein du calorimètre la soude étendue (1 mol. $= 40^{lit}$) sur l'acide chloranilique

dissous (1 mol. = 200^{lit}). J'ai trouvé :

	Cal
Première mol. de NaOH........	+15,0
Seconde »	+13,8
	28,8

Les élévations mesurées ont été très faibles : 0°,06 dans le premier cas et 0°,05 dans le second. L'addition d'une troisième molécule de soude a déterminé une élévation très faible, 0°,003, ce qui correspondrait à un dégagement de 0^{Cal},9 (?). Ces nombres, en raison de la faible élévation de température mesurée, ne doivent donc être considérés que comme des valeurs approchées. Quoi qu'il en soit, l'addition directe de 2NaOH a dégagé 28^{Cal},58, nombre qui concorde suffisamment avec la somme 28^{Cal},8 des dégagements de chaleur produits par l'addition successive de deux molécules de soude. J'adopterai la moyenne 28^{Cal},7 entre ces deux nombres.

Des mesures qui précèdent on déduit les valeurs suivantes :

Chaleur d'hydratation de l'acide chloranilique

$C^6Cl^2O^2(OH)^2$ sol. + $2H^2O$ liq. = $C^6Cl^2O^2(OH)^2 + 2H^2O$. +3^{Cal},4

Formation du chloranilate de sodium à l'état solide

$C^6Cl^2O^2(OH)^2$ sol. + 2NaOH sol.
= $C^6Cl^2O^2(ONa)^2$ sol. + $2H^2O$ sol..... +44^{Cal},3

Formation par les éléments

$C^6 + Cl^2 + O^4 + Na^2 = C^6Cl^2O^4Na^2$ sol... +267^{Cal},3

Le nombre 44^{Cal},3 est intéressant, car il permet de fixer d'une manière précise le caractère de l'acide chloranilique.

Cet acide est représenté par la formule de constitution

```
          CO
    ClC ⁄   ⁀ COH
       ‖     ‖
    HOC       CCl
        ⁀   ⁄
          CO
```

qui tend à le faire considérer comme un paradiphénol; il doit donc y avoir, au point de vue des chaleurs de salification, une relation entre cet acide et les diphénols. Or si l'on considère la réaction

$$C^6H^4(OH)^2 \text{ sol.} + 2NaOH \text{ sol.} = C^6H^4(ONa)^2 \text{ sol.} + 2H^2O \text{ sol.},$$

on trouve que cette réaction dégage respectivement $11^{Cal},7$ pour l'hydroquinone, $13^{Cal},8$ pour la résorcine et $12^{Cal},2$ dans le cas de la pyrocatéchine. Le nombre trouvé pour l'acide chloranilique est donc très notablement supérieur. Cette anomalie, d'ailleurs, n'est qu'apparente et peut être facilement expliquée.

En effet, c'est un fait très connu que, par l'introduction dans une molécule possédant une fonction phénolique, de certains groupements positifs tels que Cl ou AzO^2, cette fonction se trouve considérablement exaltée. Un exemple classique est fourni par l'acide picrique, pour lequel on a la relation

$$C^6H^2(AzO^2)^3OH \text{ sol.} + NaOH \text{ sol.}$$
$$= C^6H^2(AzO^2)^3ONa \text{ sol.} + H^2O \text{ sol.} \dots \quad +24^{Cal},2$$

le phénol donnant dans les mêmes conditions un dégagement de $7^{Cal},3$.

D'autre part, on sait également que le voisinage des groupements CO communique aux atomes d'hydrogène fixés sur les atomes de carbone voisins de ces groupements la propriété de pouvoir être remplacés par des métaux (éthers-β-cétoniques et β-dicétones).

Ces diverses considérations nous permettent de conclure que l'intensité exceptionnellement acide des deux oxhydriles phénoliques de l'acide chloranilique est due au voisinage des atomes de chlore d'une part, et des groupes CO d'autre part, qui exalte ainsi le caractère diphénolique, jusqu'à le rendre comparable aux acides bibasiques carboxylés, comme cela ressort de l'inspection du Tableau suivant :

Chaleurs de formation à l'état solide.

		Cal
Oxalate neutre de sodium	....	52,4
Malonate »	....	41,4
Succinate »	....	39,8
Phtalate »	....	41,9
Chloranilate »	....	44,3

APPENDICE AU CHAPITRE II.

SUR LE DOSAGE DES ÉLÉMENTS HALOGÈNES DANS LES COMPOSÉS ORGANIQUES.

Au cours des nombreuses combustions de composés organiques chlorés que j'ai effectuées au sein de la bombe calorimétrique et dont les résultats ont été exposés dans les pages qui précèdent, j'ai été très frappé de l'instantanéité de la combustion et je me suis demandé si, en dehors de toute mesure calorimétrique, il ne serait pas pratique d'appliquer ce mode particulier de décomposition au dosage du chlore, et aussi, par extension, du brome et de l'iode dans les matières organiques.

Depuis longtemps déjà, M. Berthelot a indiqué comment il est possible d'analyser les différents produits formés dans les combustions qui s'opèrent dans la bombe.

Récemment encore ([1]), il a montré que l'emploi de cet appareil peut s'appliquer non seulement aux mesures thermochimiques de précision, mais aussi à la détermination quantitative de la plupart des éléments minéraux susceptibles d'entrer dans la composition des molécules organiques.

Amené dans la même direction par mes recherches thermochimiques sur les dérivés chlorés de la quinone et

---

([1]) BERTHELOT, *Comptes rendus*, t. CXXIX, p. 1002.

de l'hydroquinone, j'ai effectué un certain nombre d'essais qui m'ont conduit à une méthode qui s'est trouvée donner d'excellents résultats.

Les procédés qui sont le plus souvent employés dans les laboratoires pour doser le chlore, le brome et l'iode dans les substances organiques sont : la méthode à la chaux et celle dite de *Carius*.

Ils sont trop universellement connus pour que nous les exposions et que nous en fassions une critique détaillée. Dans la plus grande généralité des cas, ces deux modes opératoires fournissent des résultats très précis, moyennant l'observation de certaines précautions indispensables. Néanmoins, outre quelques inconvénients particuliers à chacun d'eux, ils présentent un défaut commun qui est d'exiger un temps relativement considérable pour effectuer un seul dosage. La décomposition de la matière n'y est pas en effet instantanée, mais progressive; de plus, la nécessité de rassembler, recueillir, sécher et peser le sel d'argent complique l'opération et en prolonge la durée, de telle sorte que, pour opérer une détermination complète, quel que soit le procédé employé, il faut environ cinq ou six heures.

La méthode que je propose permet, au contraire, de réduire considérablement ce temps et de le ramener à une demi-heure en moyenne pour le dosage du chlore ou du brome et une heure environ pour l'iode. Par contre, elle exige l'emploi d'un appareil spécial et d'un prix assez élevé, la bombe de M. Berthelot.

J'étudierai en premier lieu le cas du chlore et du brome, puis celui de l'iode.

Dosage du chlore et du brome. — Il repose sur les deux principes suivants :

1° Quand on brûle un composé organique chloré dans l'oxygène sons pression, le chlore de cette substance se transforme partiellement en acide chlorhydrique et reste

en partie à l'état libre, comme cela résulte des travaux de MM. Berthelot et Matignon;

2° L'ammoniaque en excès réagit sur le chlore en le transformant en chlorure d'ammonium d'après l'équation

$$8\,AzH^3 + 3\,Cl^2 = Az^2 + 6\,AzH^4Cl.$$

L'acide chlorhydrique s'unit également à l'ammoniaque en se transformant en chlorure d'ammonium.

Ces principes s'appliquent aussi aux composés bromés.

La méthode consiste donc à brûler la substance organique chlorée ou bromée dans l'oxygène, sous la pression de 25 atmosphères, en présence d'une solution ammoniacale pure et concentrée.

La combustion est instantanée; elle donne lieu à la formation des produits suivants : anhydride carbonique, chlore libre, acide chlorhydrique, acide nitrique (en très petite quantité). La bombe est agitée aussitôt après la combustion, l'ammoniaque absorbe les différents produits formés, et l'on a finalement une solution qui renferme, outre un excès d'ammoniaque, du carbonate et un peu de nitrate d'ammonium, la totalité du chlore à l'état de chlorure d'ammonium.

Il suffit de recueillir cette solution; on peut y doser l'élément halogène par la méthode habituelle, en acidulant par l'acide azotique, précipitant par le nitrate d'argent et pesant le sel haloïde d'argent; mais il est plus commode et plus rapide d'opérer par voie volumétrique.

Pour cela, j'ai employé deux modes opératoires différents qui m'ont donné l'un et l'autre de bons résultats :

1° La solution est évaporée au bain-marie à siccité. Dans ces conditions, on se débarrasse de l'ammoniac et du carbonate d'ammonium, sans que soit perdue la moindre trace de chlorure d'ammonium. En effet, ce sel est stable à 100°, et l'on indique dans les Traités d'analyse qu'il est possible de doser le gaz ammoniac contenu dans une solu-

tion aqueuse, en ajoutant un excès d'acide chlorhydrique, évaporant à 100° et pesant le chlorure d'ammonium formé.

Le résidu sec, constitué par le chlorhydrate d'ammoniaque et une trace de nitrate, est repris par un peu d'eau additionnée de quelques gouttes d'une solution aqueuse de chromate neutre de potassium, et titré au moyen d'une solution d'azotate d'argent.

2° On peut opérer d'une manière plus rapide encore, bien qu'aussi précise : pour cela, la solution ammoniacale est recueillie, acidulée nettement par l'acide nitrique pur, étendu et froid. On y ajoute un excès d'une solution de nitrate d'argent titrée, et l'on détermine la quantité d'argent non combinée, au moyen d'une solution titrée de sulfocyanure d'ammonium, en employant comme indicateur l'alun de fer et d'ammoniaque, suivant l'élégante méthode indiquée d'abord par M. Lextreit et plus connue sous les noms de *Charpentier* ou de *Vöhlard*.

J'ai appliqué indifféremment ces deux procédés au dosage d'un grand nombre de substances chlorées ou bromées.

J'indiquerai ici quelques résultats, en insistant sur quelques détails expérimentaux.

1° *Acide chloranilique :* $C^6Cl^2H^2O^4$. — L'acide que j'ai employé a été purifié par plusieurs cristallisations dans l'eau bouillante, séché à 120° jusqu'à poids constant, puis réduit en pastilles, de manière à pouvoir être brûlé dans la bombe. Cette substance brûlant difficilement, il a été nécessaire d'avoir recours à un combustible auxiliaire, le naphtalène.

La pastille d'acide chloranilique a donc été placée entre deux pastilles de naphtalène pesant chacune $0^{gr},20$ environ, et la combustion a été effectuée à la manière ordinaire, dans la bombe, au fond de laquelle avaient été préalablement déposés 25^{cc} d'ammoniaque.

La substance brûle instantanément et la bombe s'échauffe; on la refroidit sous un courant d'eau, puis on

l'agite, de manière que la solution ammoniacale absorbe tous les produits gazeux qui ont pris naissance. Cela fait, on détend très lentement les gaz, afin d'éviter l'entraînement de gouttelettes liquides; on ouvre alors la bombe, on recueille la solution qu'elle contient, et l'on en lave l'intérieur avec le plus grand soin. Ces eaux de lavage sont réunies au liquide ammoniacal, le tout est placé dans une capsule de porcelaine et évaporé à sec au bain-marie. Le résidu de l'évaporation est repris par un peu d'eau distillée, additionnée de quelques gouttes de chromate neutre de potassium, et titré au moyen du nitrate d'argent. La solution argentique que j'ai employée correspondait à $0^{gr},00354$ de chlore par centimètre cube.

Voici les données de l'expérience :

Substance..................	$0^{gr},3262$
AzO^3Ag..................	$31^{cc},3$

Soit : trouvé, Cl pour $100 = 33,96$; calculé pour $C^6Cl^2O^4H^2$, $Cl = 33,97$.

Le même produit analysé par la méthode à la chaux a fourni

$$Cl = 34,00.$$

2° *Dibromoanthracène :* $C^{14}H^8Br^2$. — Les liqueurs ammoniacales ont été divisées en deux parties; dans l'une, le brome a été déterminé par la méthode au chromate, dans l'autre, par le procédé au sulfocyanate.

Trouvé : I. $Br = 47,45$; II. $Br = 47,51$. Calculé pour $C^{14}H^8Br^2$: $Br = 47,72$.

3° *Acide parabromobenzoïque :* $C^7H^5BrO^2$. — Deux opérations ont été faites qui ont donné les résultats suivants :

	Substance.	Br pour 100.
I..................	0,6573	39,44
II..................	0,5051	39,48

Calculé pour $C^7H^5BrO^2$: $Br = 39,80$.

Dosage de l'iode. — Les corps iodés ne se comportent pas comme les composés chlorés ou bromés, quand on les brûle dans l'oxygène sous pression. L'iode est, en effet, retrouvé après la combustion entièrement à l'état métalloïdique, ou, si une petite quantité de cet élément passe à l'état d'acide iodhydrique, elle doit être extrêmement faible.

Quoi qu'il en soit, l'ammoniaque ne peut être ici employée, en raison de l'action différente qu'elle exerce sur l'iode. Je l'ai remplacée par une solution aqueuse de potasse.

L'action de la potasse sur l'iode est bien connue; elle est exprimée par la réaction suivante :

$$3I^2 + 6KOH = IO^3K + 5KI + 3H^2O.$$

D'autre part, en ajoutant un acide à la solution alcaline sur laquelle l'iode a réagi, cet élément doit de nouveau être remis en liberté, d'après l'équation

$$IO^3K + 5KI + 3SO^4H^2 = 3SO^4K^2 + 3H^2O + 3I^2.$$

En acidulant donc franchement cette solution et distillant, l'iode passera à la distillation. Enfin, si l'on ajoute à cette liqueur acide privée d'iode une solution saturée de bichromate de potassium et que l'on chauffe de nouveau, la petite quantité d'acide iodhydrique qui pourrait avoir pris naissance dans la combustion fournira ainsi son iode.

Tels sont les principes sur lesquels repose la méthode que je propose et que je vais décrire maintenant avec quelques détails.

J'ai opéré sur un composé très riche en iode, le tétraiodoéthylène C^2I^4 utilisé en thérapeutique sous le nom de *diiodoforme* et dans lequel le dosage de l'iode ne se fait pas sans quelque difficulté par les méthodes ordinaires.

Ce corps a été purifié avec soin par plusieurs cristalli-

sations dans le benzène bouillant et séché à l'abri de la lumière. Sa densité ($D = 4,25$) est trop élevée pour qu'on puisse réduire en pastilles une quantité aussi faible que celle qui a été mise en œuvre.

La difficulté a été tournée de la manière suivante :

Une petite cavité a été creusée dans une pastille de naphtalène, et le composé iodé y a été déposé, soit $0^{gr},2942$ dans une expérience; au-dessus de la substance a été placée une seconde pastille de naphtalène et la combustion a été faite à la manière ordinaire, dans la bombe, au fond de laquelle on avait déposé avant l'expérience 50^{cc} de potasse contenant par litre 2 molécules de KOH.

La combustion terminée, on place la bombe sur un plan, parallèlement à son grand axe, et on la fait rouler pendant quelque temps sur le plan, de manière que la solution alcaline vienne toucher successivement tous les points de la surface interne de l'appareil. Cela fait, on laisse refroidir, et alors seulement on détend lentement les gaz; ils doivent être absolument inodores, si l'opération a été bien conduite.

La bombe est ensuite ouverte, puis lavée avec soin. Le liquide est placé dans un petit ballon relié à un tube entouré d'un réfrigérant et dont l'extrémité plonge dans une solution aqueuse d'iodure de potassium.

On neutralise alors partiellement la solution alcaline au moyen d'acide sulfurique étendu de quatre volumes d'eau, puis on distille. Quand il ne passe plus d'iode et que l'atmosphère du ballon s'est éclaircie, on ajoute une nouvelle quantité d'acide sulfurique, de manière à rendre la liqueur fortement acide, puis 30^{cc} à 40^{cc} de bichromate de potassium en solution saturée, et l'on distille de nouveau, jusqu'à ce que les dernières traces d'iode aient été enlevées.

Alors on étend la solution iodoiodurée à 200^{cc}, on en prélève 20^{cc} et l'on y dose l'iode au moyen d'une solution

étendue d'hyposulfite de sodium exactement titrée au moyen d'iode pur.

Il a fallu, pour $0^{gr},2942$ de substance, $21^{cc},9$ d'hyposulfite correspondant à $1^{gr},28$ d'iode par litre, soit :

Trouvé : I, 95,28 ; calculé pour C^2I^4 : I = 95,48.

Dans l'opération qui précède, il est indispensable d'ajouter l'acide en deux fois, parce que, la solution alcaline étant très riche en carbonate, l'addition d'une trop grande quantité d'acide élèverait notablement la température et pourrait occasionner une perte d'iode entraîné à l'état de vapeur par l'anhydride carbonique qui se dégage.

Les méthodes qui sont décrites plus haut se prêtent également bien au dosage des éléments halogènes dans les composés liquides et volatils, moyennant quelques précautions spéciales qu'on trouvera décrites dans le *Traité de calorimétrie pratique*, de M. Berthelot, et qui n'apportent qu'une complication insignifiante.

En résumé, par la décomposition complète et instantanée de la substance, par la rapidité des opérations, ces méthodes sont extrêmement pratiques. On en retirera, en particulier, les plus grands avantages, dans le cas où l'on aura à effectuer toute une série de dosages.

CHAPITRE III.

ACTION DES HYDRACIDES SUR LES QUINONES.

Parmi les hydracides, l'action des acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique a été bien étudiée.

Les deux premiers, anhydres ou en solution concentrée, réagissent sur les quinones, en les transformant en hydroquinones chlorées ou bromées. Il n'est point possible d'étudier la réaction au point de vue thermochimique, dans le cas de l'acide bromhydrique, les chaleurs de formation des composés bromés obtenus n'étant point

connues et la méthode pour les déterminer faisant jusqu'ici défaut.

Il n'en est pas de même pour l'acide chlorhydrique. Examinons l'action de ce composé sur la benzoquinone et ses composés mono, di, tri et tétrachlorés. Sauf pour le chloranile, le résultat principal de la réaction est un produit qui paraît s'être formé par l'union pure et simple des éléments de l'acide chlorhydrique à la quinone considérée et qui constitue une hydroquinone renfermant un atome de chlore de plus que la quinone génératrice.

Écrivons ces réactions :

	Cal
$C^6H^4O^2$ sol. + HCl gaz = $C^6H^3Cl(OH)^2$ sol......	+ 28,2
$C^6H^3ClO^2$ sol. + HCl gaz = $C^6H^2Cl^2(OH)^2$ sol...	+ 19,9
$C^6H^2Cl^2O^2$ sol. + HCl gaz = $C^6HCl^3(OH)^2$ sol...	+ 3,3
$C^6HCl^3O^2$ sol. + HCl gaz = $C^6Cl^4(OH)^2$ sol.....	+ 0,9

La chaleur dégagée décroît donc à mesure que le poids moléculaire s'élève. Il est d'ailleurs important de remarquer que ces équations ne représentent la réaction que d'une manière incomplète et imparfaite. Celle-ci est, en effet, très complexe; dans la réaction de l'acide chlorhydrique sur la benzoquinone, par exemple, il y a réduction et chloruration simultanées, comme le témoigne la formation intermédiaire de quinhydrone et de quinone monochlorée. Avec le chloranile, l'acide chlorhydrique exerce simplement une action réductrice; il se forme de l'hydrochloranile, en même temps que du chlore se dégage :

$C^6Cl^4O^2$ sol. + 2 HCl gaz = $C^6Cl^4(OH)^2$ sol. + Cl^2... —20^Cal^,8

Cette réaction est analogue à celle de l'acide chlorhydrique sur le bioxyde de manganèse, et, comme celle-ci, endothermique. Pour l'interpréter, il faut d'ailleurs tenir compte de ce fait que les quinones sont des composés incomplets et susceptibles par conséquent de fournir des

dérivés d'addition. Nef (¹) a montré, en effet, que la quinone s'unit à quatre atomes de chlore, pour donner des produits de substitution du dicétohexaméthylène. Il est donc vraisemblable que, dans l'action de l'acide chlorhydrique sur le chloranile, il se forme transitoirement, par une réaction exothermique, un dichlorhydrate dont la décomposition ultérieure fournit de la tétrachlorohydroquinone et du chlore.

Avec l'acide iodhydrique, il y a simplement réduction des quinones. La réaction pour la benzoquinone

$C^6H^4O^2$ sol. $+ 2HI$ gaz $= C^6H^6O^2$ sol. $+ I^2$ sol. dégage.. $+48^{Cal},3$

J'ai appliqué avec succès cette réaction au dosage des paraquinones benzéniques.

Dosage volumétrique des quinones benzéniques.

La méthode de dosage que je propose est fondée sur la réduction des quinones par l'acide iodhydrique. L'emploi direct de cet acide est très incommode, car on n'obtient une réduction complète qu'en se servant d'une solution iodhydrique concentrée, solution qu'il est difficile d'obtenir et surtout de conserver incolore.

J'ai remplacé avec avantage l'acide iodhydrique par un mélange équivalent d'iodure de potassium et d'acide chlorhydrique. Les essais que j'ai effectués ont montré que l'action de ce mélange sur les quinones est instantanée et s'effectue intégralement d'après l'équation suivante :

$$C^6H^4O^2 + 2HCl + 2KI = C^6H^4O^2 + 2KCl + I^2.$$

L'iode mis en liberté reste dissous dans l'iodure de potassium non décomposé ; il peut être titré avec beaucoup d'exactitude par l'hyposulfite de sodium.

J'exposerai ici les résultats de quelques déterminations :

(¹) *J. pr. Chem.*, 2ᵉ série, t. XLII, p. 161.

Dans les essais qui suivent, on a opéré de la manière suivante : on prélève de la quinone pure et sèche une quantité telle qu'elle détermine la mise en liberté de $0^{gr},20$ à $0^{gr},50$ d'iode, correspondant à un nombre de divisions de la burette contenant l'hyposulfite compris entre 200 et 400. On dissout cette quinone, à froid, dans une quantité suffisante d'alcool à 95°.

D'autre part, on mélange rapidement 20^{cc} d'une solution d'iodure de potassium au dixième avec 20^{cc} d'acide chlorhydrique concentré, préalablement additionné d'un égal volume d'alcool à 95° et refroidi; ce mélange étant fait, on le verse dans la solution alcoolique de la quinone, on agite et l'on titre immédiatement l'iode mis en liberté, en laissant tomber une solution titrée d'hyposulfite de sodium; la liqueur que j'ai employée contenait $24^{gr},8$ d'hyposulfite et correspondait exactement à $12^{gr},7$ d'iode par litre.

Pour obtenir de bons résultats, il est nécessaire de prendre les précautions suivantes :

Il importe d'abord d'opérer préalablement le mélange d'iodure de potassium et d'acide chlorhydrique, et non d'ajouter successivement chacun de ces produits à la quinone; car l'acide chlorhydrique, d'une part, réagirait immédiatement sur la quinone, la transformant plus ou moins complètement en hydroquinone monochlorée, et, d'autre part, l'iodure de potassium, qui est souvent légèrement alcalin, pourrait déterminer une oxydation partielle de la quinone avec l'aide de l'oxygène de l'air, ou même exercer une réaction propre. Enfin, il y a intérêt à effectuer ce mélange seulement au moment du besoin, de manière à n'avoir pas à tenir compte de l'iode mis en liberté par la décomposition spontanée de l'acide iodhydrique en présence de l'air. On peut d'ailleurs vérifier facilement que, pendant le temps de l'opération, aucune trace d'iode ne provient de cette source.

Cette méthode paraît applicable à la plupart des quinones vraies. Je l'ai expérimentée notamment sur la benzoquinone, la toluquinone, la thymoquinone et quelques dérivés chlorés de la benzoquinone. Cependant l'α-naphtoquinone n'a pu être réduite par ce mélange. Il se produit dans ce dernier cas une matière verdâtre que l'on obtient également par l'action de l'acide chlorhydrique seul sur l'α-naphtoquinone.

Parmi les orthoquinones non odorantes, la phénanthrènequinone et la rétènequinone, entre autres, paraissent se laisser réduire, mais très lentement, de sorte que leur dosage ne peut être effectué par cette méthode.

J'indiquerai ici les résultats obtenus avec quelques quinones benzéniques :

Benzoquinone $C^6H^4O^2$.

	Poids de substance.	Poids d'iode mis en liberté.	Iode pour 100.
I........	0,2510	0,5588	234,5
II.......	0,2511	0,5588	234,4
III......	0,2008	0,4743	236,2

La réaction demande $I^2 = 254$ pour une molécule de quinone $= 108$, soit, calculé : I pour 100 $= 235,2$.

2-6 *Dichloroquinone* $C^6H^2Cl^2O^2$.

	Poids de substance.	Poids d'iode mis en liberté.	Iode pour 100.
I........	0,2092	0,2994	143,1
II.......	0,2020	0,2905	143,8

Calculé : $I^2 = 254$ pour 177^{gr} de substance, soit I pour 100 $= 143,5$.

Toluquinone $C^6H^3(CH^3)O^2$.

	Poids de substance.	Poids d'iode mis en liberté.	Iode pour 100.
I........	0,2057	0,4290	208,5
II.......	0,2707	0,5629	207,9

Calculé : I pour 100 = 208,2.

Thymoquinone $C^6H^2(CH^3)(C^3H^7)O^2$.

	Poids de substance.	Poids d'iode mis en liberté.	Iode pour 100.
I........	0,2130	0,3311	155,4
II.......	0,1663	0,2574	154,7

La réaction

$$C^6H^2(CH^3)(C^3H^7)O^2 + 2HI = I^2 + C^6H^2(CH^3)(C^3H^7)(OH)^2$$

demande I pour 100 : 154,8.

Ce procédé de dosage est commode et d'un maniement rapide. Il permet d'opérer sur des quantités de matière beaucoup plus faibles que celles qui ont été employées dans les expériences qui précèdent. J'ai pu, en effet, en opérant sur la quinone ordinaire, effectuer des déterminations exactes, en mettant en œuvre des poids de matière ne dépassant pas $0^{gr},01$; il convient, dans ce cas, d'employer une solution plus étendue d'hyposulfite.

La méthode qui précède paraît susceptible de plusieurs applications. Elle permettra notamment de déterminer la solubilité des quinones dans divers solvants et principalement dans l'eau et dans l'alcool, données qu'il était très délicat d'établir par d'autres voies, à cause de la volatilité des quinones, et surtout de la difficulté qu'il y a de les sécher sans en perdre une certaine quantité. D'autre part, elle pourra être utilisée, chaque fois qu'il s'agira d'étudier

la marche de l'oxydation de l'hydroquinone sous l'influence d'un ferment oxydant.

Enfin elle se prête également, comme nous le verrons plus loin, au titrage des quinones engagées dans des combinaisons peu stables, telles que les phénoquinones et les quinhydrones.

Action inverse.

J'ai montré plus haut que les paraquinones, et la benzoquinone, en particulier, sont complètement réduites par le mélange d'iodure de potassium et d'acide chlorhydrique. Je me suis demandé si l'iode mis en liberté dans cette action n'était pas susceptible de réagir comme agent d'oxydation sur les hydroquinones formées.

La réaction inverse

$$C^6H^6O^2 \text{ diss.} + I^2 \text{ sol.} = C^6H^4O^2 \text{ diss.} + 2HI \text{ diss.}$$

absorbe $15^{Cal},1$.

J'ai reconnu, et les essais que j'ai cités le démontrent suffisamment, qu'en se plaçant dans les conditions expérimentales indiquées ci-dessus, cette oxydation ne se produit pas; au contraire, la quantité d'iode mise en liberté, loin de décroître, a tendance à augmenter avec le temps, à cause de la décomposition de l'acide iodhydrique sous l'influence de l'oxygène de l'air.

Il n'en serait pas de même si l'on rendait la liqueur alcaline. En effet, si l'on dissout de l'hydroquinone dans une solution aqueuse et froide de bicarbonate de potassium, sur laquelle l'iode est sans action, et qu'on y ajoute une solution d'iode dans l'iodure de potassium, on voit bientôt apparaître dans le mélange des cristaux mordorés caractéristiques de benzoquinhydrone.

En ajoutant un excès d'iode, l'oxydation est complète. C'est ce que j'ai vérifié de la manière suivante :

$0^{gr},2157$ d'hydroquinone sont dissous dans 100^{cc} d'eau

environ ; on y ajoute 2^{gr} à 3^{gr} de bicarbonate de potassium cristallisé et quelques gouttes d'empois d'amidon très récemment préparé ; on laisse alors tomber peu à peu, et en agitant, une solution titrée d'iode, jusqu'à ce que se produise la coloration bleue de l'iodure d'amidon. Il a fallu pour cela 39^{cc} de la liqueur iodée, correspondant à une quantité d'iode égale à $0^{gr},4992$.

En rapportant à 1 molécule d'hydroquinone,

$$C^6H^6O^2 = 110,$$

le poids d'iode nécessaire pour l'oxydation, on trouve

$$I = 254,1.$$

La réaction

$$C^6H^6O^2 + I^2 = C^6H^4O^2 + 2HI$$

demande

$$I^2 = 254.$$

La réaction inverse de celle qui m'a permis de doser les paraquinones est donc applicable aux produits d'hydrogénation de celles-ci, à condition d'opérer en liqueur alcaline.

Cette propriété n'est point particulière à l'hydroquinone ordinaire, mais s'applique d'une manière générale aux paradiphénols.

En effet, nous avons vu plus haut que l'équation

$$C^6H^6O^2 + I^2 = C^6H^4O^2 + 2HI,$$

qui exprime l'oxydation de l'hydroquinone par l'iode, représente une réaction endothermique $(-15^{Cal},1)$; mais celle-ci devient exothermique, si l'on tient compte de la présence du bicarbonate de potassium et de sa saturation par l'acide iodhydrique formé.

Si l'on écrit l'équation ci-dessus pour une série de quinones, et si l'on désigne par H la chaleur de formation, à partir des éléments, d'une hydroquinone quelconque, et

étendue d'hyposulfite de sodium exactement titrée au moyen d'iode pur.

Il a fallu, pour $0^{gr},2942$ de substance, $21^{cc},9$ d'hyposulfite correspondant à $1^{gr},28$ d'iode par litre, soit :

Trouvé : I, 95,28; calculé pour C^2I^4 : I = 95,48.

Dans l'opération qui précède, il est indispensable d'ajouter l'acide en deux fois, parce que, la solution alcaline étant très riche en carbonate, l'addition d'une trop grande quantité d'acide élèverait notablement la température et pourrait occasionner une perte d'iode entraîné à l'état de vapeur par l'anhydride carbonique qui se dégage.

Les méthodes qui sont décrites plus haut se prêtent également bien au dosage des éléments halogènes dans les composés liquides et volatils, moyennant quelques précautions spéciales qu'on trouvera décrites dans le *Traité de calorimétrie pratique*, de M. Berthelot, et qui n'apportent qu'une complication insignifiante.

En résumé, par la décomposition complète et instantanée de la substance, par la rapidité des opérations, ces méthodes sont extrêmement pratiques. On en retirera, en particulier, les plus grands avantages, dans le cas où l'on aura à effectuer toute une série de dosages.

CHAPITRE III.

ACTION DES HYDRACIDES SUR LES QUINONES.

Parmi les hydracides, l'action des acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique a été bien étudiée.

Les deux premiers, anhydres ou en solution concentrée, réagissent sur les quinones, en les transformant en hydroquinones chlorées ou bromées. Il n'est point possible d'étudier la réaction au point de vue thermochimique, dans le cas de l'acide bromhydrique, les chaleurs de formation des composés bromés obtenus n'étant point

connues et la méthode pour les déterminer faisant jusqu'ici défaut.

Il n'en est pas de même pour l'acide chlorhydrique. Examinons l'action de ce composé sur la benzoquinone et ses composés mono, di, tri et tétrachlorés. Sauf pour le chloranile, le résultat principal de la réaction est un produit qui paraît s'être formé par l'union pure et simple des éléments de l'acide chlorhydrique à la quinone considérée et qui constitue une hydroquinone renfermant un atome de chlore de plus que la quinone génératrice.

Écrivons ces réactions :

	Cal
$C^6H^4O^2$ sol. + HCl gaz = $C^6H^3Cl\,(OH)^2$ sol......	+ 28,2
$C^6H^3ClO^2$ sol. + HCl gaz = $C^6H^2Cl^2(OH)^2$ sol...	+ 19,9
$C^6H^2Cl^2O^2$ sol. + HCl gaz = $C^6H\,Cl^3(OH)^2$ sol...	+ 3,3
$C^6H\,Cl^3O^2$ sol. + HCl gaz = $C^6Cl^4(OH)^2$ sol.....	+ 0,9

La chaleur dégagée décroît donc à mesure que le poids moléculaire s'élève. Il est d'ailleurs important de remarquer que ces équations ne représentent la réaction que d'une manière incomplète et imparfaite. Celle-ci est, en effet, très complexe ; dans la réaction de l'acide chlorhydrique sur la benzoquinone, par exemple, il y a réduction et chloruration simultanées, comme le témoigne la formation intermédiaire de quinhydrone et de quinone monochlorée. Avec le chloranile, l'acide chlorhydrique exerce simplement une action réductrice ; il se forme de l'hydrochloranile, en même temps que du chlore se dégage :

$C^6Cl^4O^2$ sol. + 2 HCl gaz = $C^6Cl^4(OH)^2$ sol. + Cl^2... $-20^{Cal},8$

Cette réaction est analogue à celle de l'acide chlorhydrique sur le bioxyde de manganèse, et, comme celle-ci, endothermique. Pour l'interpréter, il faut d'ailleurs tenir compte de ce fait que les quinones sont des composés incomplets et susceptibles par conséquent de fournir des

L'une a été obtenue en dissolvant $1^{gr},0106$ de benzoquinone dans 500^{cc} d'eau. L'autre a été préparée de la manière suivante : On ajoute de la potasse à une solution de 10^{gr} de chlorhydrate d'hydroxylamine dans 200^{cc} d'eau jusqu'à virage à la phtaléine; ce terme étant atteint, on ajoute un excès de chlorhydrate d'hydroxylamine, de manière que la liqueur ne renferme pas d'alcali libre; on étend ensuite à 500^{cc}. Cette solution renferme sensiblement 1 pour 100 d'hydroxylamine libre.

J'ai fait d'abord une opération qualitative. Pour cela, on fait passer dans une éprouvette reposant sur le mercure un volume déterminé de solution de quinone, puis un excès d'hydroxylamine; la liqueur se colore légèrement, en même temps que se produit un abondant dégagement gazeux. Il est aisé de reconnaître que ce gaz n'est point constitué uniquement par du protoxyde d'azote; en effet, il ne rallume pas une allumette ne présentant que quelques points en ignition et, d'autre part, il paraît peu soluble dans l'eau.

Deux essais quantitatifs ont fourni les résultats suivants :

I.	Quinone	$19^{cc},2$
	AzH^2OH	Un excès.
	Volume gazeux (à 0° et 760^{mm}).	$7^{cc},2$
	Volume calculé...............	$8^{cc},0$
II.	Quinone	$26^{cc},1$
	AzH^2OH	Un excès.
	Volume gazeux (à 0° et 760^{mm}).	$8^{cc},8$
	Volume calculé...............	$10^{cc},9$

Le résultat de ces expériences exclut déjà l'hypothèse d'une réaction s'effectuant intégralement comme l'indique l'équation (2). Les volumes gazeux mesurés auraient évidemment été beaucoup moindres dans le cas où le protoxyde d'azote eût été seul produit.

Néanmoins, l'écart entre les volumes gazeux trouvés par l'expérience et les volumes calculés semble indiquer que la réaction ne s'effectue pas non plus intégralement d'après l'équation (1).

Dans le but d'élucider ce point, j'ai fait de nouveau réagir, dans une éprouvette graduée reposant sur le mercure, un certain volume de solution quinonique, sur l'hydroxylamine en excès.

Après agitation, le volume du gaz fut mesuré, soit v, puis on fit passer dans cette éprouvette un volume d'hydrogène également mesuré, v'. On trouva le volume total V légèrement supérieur à la somme $v + v'$, ce qui semble indiquer la présence de protoxyde d'azote en solution dans le liquide.

Cette expérience montre encore que le gaz produit n'est pas uniquement du protoxyde d'azote, car l'augmentation du volume gazeux eût été incomparablement plus grande. J'ai pu m'en assurer de la manière suivante : Dans une éprouvette reposant sur le mercure, on fait passer un certain volume de solution quinonique, puis du protoxyde d'azote, on agite énergiquement; une certaine quantité de gaz se dissout dans le liquide. On mesure le volume du gaz non dissous, soit v_1, puis on fait passer dans l'éprouvette un volume d'hydrogène v_2. On mesure de nouveau et l'on trouve un volume total V_1 notablement supérieur à la somme $v_1 + v_2$.

La réaction de l'hydroxylamine sur la quinone étant instantanée, il m'a paru également utile de l'effectuer au sein du calorimètre.

Voici les données de l'expérience :

Solution de quinone...............	200^{cc}
Solution d'hydroxylamine.........	200^{cc}
Élévation de température mesurée..	$1°,108$

ce qui correspond pour une molécule de quinone à

$$Q = 119^{Cal},6.$$

Si l'on écrit de nouveau les équations qui expriment la réduction de la quinone par l'hydroxylamine, on trouve

$$(1)\quad \begin{cases} C^6H^4O^2 \text{ diss.} + 2\,AzH^2OH \text{ diss.} \\ \quad = Az^2 + 2\,H^2O + C^6H^6O^2 \text{ diss.} \ldots\ldots\ldots \quad +131^{Cal},9 \end{cases}$$

$$(2)\quad \begin{cases} 2\,C^6H^4O^2 \text{ diss.} + 2\,AzH^2OH \text{ diss.} \\ \quad = Az^2O \text{ diss.} + H^2O + 2\,C^6H^6O^2 \text{ diss.} \quad + 90^{Cal},0 \end{cases}$$

soit $45^{Cal},0$ pour la réduction d'une seule molécule de quinone d'après la seconde équation.

La quantité de chaleur mesurée expérimentalement est donc intermédiaire entre celles demandées par les réactions (1) et (2), ce qui s'accorde avec les observations qui précèdent.

Il est donc vraisemblable que les deux réactions s'accomplissent simultanément, avec prédominance de la première.

Il est important de remarquer, d'autre part, qu'il y a toujours une faible coloration jaune de la liqueur. Cette coloration n'a point pour cause l'action de l'hydroxylamine sur l'hydroquinone formée, car j'ai vérifié que la dissolution d'hydroquinone dans l'hydroxylamine reste incolore, au moins pendant quelque temps.

Il est donc possible qu'une troisième réaction se produise en même temps, qui aurait pour résultat de transformer une très faible partie de la quinone en quinonoxime dont les solutions sont très colorées ([1]).

Cette considération m'a poussé à étudier au point de vue thermochimique les oximes des quinones.

2° *Quinonoximes*. — Les quinones peuvent fournir deux sortes d'oximes : les monoximes et les dioximes. Les premières sont particulièrement intéressantes. Elles s'obtiennent, en effet, par deux voies bien différentes :

1° Par l'action du chlorhydrate d'hydroxylamine en

([1]) Peut-être aussi l'hydroxylamine réagit-elle comme base.

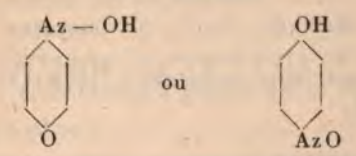
solution alcoolique sur les quinones

$$C^6H^4O^2 + AzH^2OH = H^2O + C^6H^5AzO^2;$$

2° Par l'action de l'acide azoteux sur les phénols

$$C^6H^5OH + AzO^2H = H^2O + C^6H^5AzO^2.$$

On obtient, dans les deux cas, un dérivé identique, quinonoxime ou paranitrosophénol, auquel sont attribuées à la fois les formules de constitution suivantes :



Ce composé et les corps analogues réagissent à la fois comme des dérivés nitrosés, puisque l'oxydation les transforme en phénols nitrés, et comme oximes, l'action de l'hydroxylamine les transformant en dioximes.

Leur édifice moléculaire doit vraisemblablement passer sous de faibles influences de la forme nitrosée à la forme oxime.

A leur double mode de génération, pour montrer l'intérêt qui s'attachait à la détermination des chaleurs de formation de ces composés, il convient d'ajouter qu'ils sont isomériques avec les dérivés nitrés des carbures aromatiques et que, d'autre part, aucune oxime n'a fait jusqu'ici l'objet de déterminations thermochimiques [1].

J'ai étudié à ce point de vue les monoximes de la benzoquinone, de la thymoquinone de l'α- et de la β-naphtoquinone.

---

[1] Il faut en excepter toutefois l'anhydride de l'opianoxime dont la chaleur de formation a été déterminée par Stohmann (*Z. ph. Ch.*, t. X, p. 418).

Benzoquinonoxime (*paranitrosophénol*): $C^6H^4\begin{smallmatrix}\diagup O \\ \diagdown AzOH\end{smallmatrix}$ ou $C^6H^4\begin{smallmatrix}\diagup AzO\,(4) \\ \diagdown OH\,(1)\end{smallmatrix}$. — Ce composé a été préparé par l'action de l'acide azoteux sur le phénol. Il a été purifié par plusieurs cristallisations dans l'eau bouillante. Il fondait à 121° en se décomposant.

Analyse. — Trouvé : $C = 58,58$, $H = 4,32$; calculé pour $C^6H^5AzO^2$, $C = 58,53$, $H = 4,06$. La combustion dans la bombe donne pour 1^{gr} de substance

$$5809^{cal},7, \quad 5823^{cal},6, \quad 5817^{cal},7; \qquad \text{moyenne : } 5817^{cal},0,$$

soit $715^{Cal},5$ pour une molécule $C^6H^5AzO^2 = 123$.

On en déduit

	Cal
Chaleur de combustion moléculaire à volume constant..	715,5
» à pression constante.	715,4
Chaleur de formation par les éléments...............	+ 22,9

La formation de ce composé à partir de l'hydroxylamine dégage

$$C^6H^4O^2 \text{ sol.} + AzH^2OH \text{ sol.}$$
$$= C^6H^4\begin{smallmatrix}\diagup O \\ \diagdown AzOH \text{ sol.}\end{smallmatrix} + H^2O \text{ liq.} \ldots\ldots \quad + 18^{Cal},9$$

D'autre part, en partant de l'acide azoteux et du phénol, on trouve

$$C^6H^5OH \text{ sol.} + AzO^2H \text{ diss.}$$
$$= C^6H^4\begin{smallmatrix}\diagup OH \\ \diagdown AzO \text{ sol.}\end{smallmatrix} + H^2O \text{ liq.} \ldots\ldots \quad + 25^{Cal},9$$

Thymoquinonoxime (*paranitrosothymol*) :

$$\begin{smallmatrix}CH^3 \diagdown \\ C^3H^7 \diagup\end{smallmatrix} C^6H^2 \begin{smallmatrix}\diagup O \\ \diagdown AzOH\end{smallmatrix} \quad \text{ou} \quad \begin{smallmatrix}CH^3 \diagdown \\ C^3H^7 \diagup\end{smallmatrix} C^6H^2 \begin{smallmatrix}\diagup OH \\ \diagdown AzO\end{smallmatrix}$$

Ce composé a été soigneusement purifié par plusieurs cristallisations dans l'alcool bouillant. Il fondait à 167° en se décomposant.

Analyse. — Trouvé : $C = 67,00$, $H = 7,41$; calculé pour $C^{10}H^{13}AzO^2$: $C = 67,03$, $H = 7,26$. La combustion de 1^{gr} dégage

$7459^{cal},2$, $7457^{cal},6$, $7446^{cal},3$; moyenne : $7454^{cal},3$.

Ce nombre, rapporté à la molécule $C^{10}H^{13}AzO^2 = 179$, donne

		Cal
Chaleur de combustion moléculaire à volume constant..		1334,3
»	à pression constante.	1335,3
Chaleur de formation par les éléments..............		+ 56,2

Cette dernière quantité permet de calculer la chaleur de formation de ce composé à partir de la thymoquinone et de l'hydroxylamine :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ C^3H^7 \end{matrix} \!\!> C^6H^2 \!\! < \!\! \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \text{ sol.} + AzH^2OH \text{ sol.}$$
$$= \begin{matrix} CH^3 \\ C^3H^7 \end{matrix} \!\!> C^6H^2 \!\! < \!\! \begin{matrix} O \\ AzO \end{matrix} H \text{ sol.} + H^2O \text{ liq}\ldots \quad +15^{Cal},2$$

et à partir du thymol et de l'acide azoteux :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ C^3H^7 \end{matrix} \!\!> C^6H^3OH \text{ sol.} + AzO^2H \text{ diss.}$$
$$= \begin{matrix} CH^3 \\ C^3H^7 \end{matrix} \!\!> C^6H^2 \!\! < \!\! \begin{matrix} OH \\ AzO \text{ sol.} \end{matrix} + H^2O \text{ liq}\ldots\ldots \quad +18^{Cal},9$$

Naphtoquinonoximes. — Il existe trois naphtoquinonemonoximes, que l'on obtient en nitrosant les deux naphtols. L'α-naphtol fournit ainsi deux dérivés : l'α-nitroso-α-naphtol ou α-naphtoquinonemonoxime

O — AzOH   ou   OH — AzO

et le β-nitroso-α-naphtol qui est considéré comme une

monoxime de la β-naphtoquinone

O
AzOH
ou
OH
AzO

Le β-naphtol, par l'action de l'acide azoteux, ne fournit qu'un seul dérivé, l'α-nitroso-β-naphtol

AzOH
O
ou
AzO
OH

qui est la seconde monoxime de la β-naphtoquinone. Deux de ces composés se forment également par l'action de l'hydroxylamine sur les naphtoquinones. Il y a même lieu de remarquer que l'α-naphtoquinone, qui est considérée comme une quinone vraie, n'est pas réduite par l'hydroxylamine libre en grand excès, mais donne simplement l'oxime.

α-naphtoquinonoxime (*α-nitroso-α-naphtol*). — Cette oxime a été préparée en faisant agir l'acide azoteux à la température de 0° sur l'α-naphtol; les deux dérivés nitrosés qui se forment sont séparés suivant la méthode indiquée par Ilinsky [1].

Le composé ainsi obtenu a été purifié par dissolution dans la potasse et reprécipitation par l'acide chlorhydrique. Finalement il a été recristallisé dans l'alcool à 95°. Il fondait à 184° en se décomposant.

Analyse. — Trouvé : $C = 69,46$, $H = 4,27$; calculé pour $C^{10}H^7AzO^2$: $C = 69.36$, $H = 4,04$.

La combustion de 1^{gr} dégage

$6746^{cal},5$, $6742^{cal},0$, $6738^{cal},1$; moyenne : $6742^{cal},2$,

(1) *Berichte*, 17, 2590.

soit, pour une molécule $C^{10}H^7AzO^2 = 173$,

	Cal
Chaleur de combustion moléculaire à volume constant.	1166,4
» à pression constante.	1166,5
Chaleur de formation moléculaire..................	+ 18,0

On en déduit la chaleur de formation à partir de l'α-naphtoquinone et de l'hydroxylamine.

$$C^{10}H^6O^2 \text{ sol.} + AzH^2OH \text{ sol.}$$
$$= C^{10}H^7AzO^2 \text{ sol.} + H^2O \text{ liq.} \ldots\ldots + 13^{Cal},1$$

β-*naphtoquinonoxime* (β-*nitroso*-α-*naphtol*). — Ce composé, obtenu en même temps que le précédent, a été purifié de la même manière. Il fondait à 152° en se décomposant.

La combustion dans la bombe a fourni les chiffres suivants rapportés à 1^{gr} de substance :

$6762^{cal},2$, $6754^{cal},3$, $6770^{cal},3$; moyenne : $6762^{cal},2$,

soit pour 1 molécule :

Chaleur de combustion moléculaire :	
1° A volume constant..............	$1170^{Cal},0$
2° A pression constante............	$1170^{Cal},4$
Chaleur de formation moléculaire.....	+ $14^{Cal},4$

La formation à partir de la β-naphtoquinone dégagerait

$$C^{10}H^6O^2 \text{ sol.} + AzH^2OH \text{ sol.}$$
$$= C^{10}H^7AzO^2 \text{ sol.} + H^2O \text{ liq.} \ldots\ldots\ldots + 16^{Cal},1$$

β-*naphtoquinonoxime* (α-*nitroso*-β-*naphtol*). — Cette oxime a été obtenue en nitrosant à la température de 0° le β-naphtol. L'α-nitroso-β-naphtol qui se forme seul dans cette opération, a été purifié par transformation en sel de sodium vert cristallisé, qui a été ensuite décomposé par l'acide chlorhydrique; le produit obtenu a ensuite subi plusieurs cristallisations dans l'alcool.

Point de fusion = 107°-108° (point indiqué 106°).

Analyse. — Trouvé : C = 69,41, H = 3,96; calculé pour $C^{10}H^{7}AzO^{2}$: C = 69,36, H = 4,04. Combustion de 1^{gr} de substance

$6759^{cal},4$, $6763^{cal},2$, $6759^{cal},6$; moyenne : $6760^{cal},7$,

soit, pour 1 molécule $C^{10}H^{7}AzO^{2} = 173$,

Chaleur de combustion moléculaire :	
1° A volume constant..............	$1169^{Cal},6$
2° A pression constante............	$1169^{Cal},7$
Chaleur de formation moléculaire.....	$+\ 14^{Cal},8$

On en déduit de même la chaleur de formation à partir de l'hydroxylamine et de la β-naphtoquinone

$C^{10}H^{6}O^{2}$ sol. + $AzH^{2}OH$ sol.
= $C^{10}H^{7}AzO^{2}$ sol. + $H^{2}O$ liq....... $+16^{Cal},5$

Dans le but de déterminer également les chaleurs de formation de ces composés à partir des naphtols et de l'acide azoteux, j'ai été amené à mesurer les chaleurs de formation des deux naphtols :

α-naphtol $C^{10}H^{7}OH$. — Ce corps est fourni presque pur par l'industrie. Il a suffi de quelques cristallisations dans le benzène bouillant pour obtenir un produit fusible à 95° et donnant à l'analyse les nombres suivants : trouvé : C = 83,08, H = 5,65; calculé pour $C^{10}H^{8}O$: C = 83,3, H = 5,55.

Trois combustions en ont été effectuées qui ont donné les résultats suivants rapportés à 1^{gr} :

$8241^{cal},0$, $8254^{cal},8$, $8242^{cal},5$; moyenne : $8247^{cal},7$.

Ces nombres donnent pour la molécule $C^{10}H^{8}O = 144$

Chaleur de combustion moléculaire :	
1° A volume constant..............	$1187^{Cal},6$
2° A pression constante............	$1188^{Cal},5$
Chaleur de formation moléculaire.....	$+\ 30^{Cal},5$

β-naphtol $C^{10}H^7OH$. — Le β-naphtol du commerce a été purifié par cristallisation dans le benzène bouillant. Il fondait à 122°.

Analyse. — Trouvé : C = 83,13, H = 5,82 ; calculé pour $C^{10}H^8O$: C = 83,33, H = 5,55. La combustion dégage par gramme

$$8261^{cal},7, \quad 8263^{cal},2, \quad 8254^{cal},2; \quad \text{moyenne} : 8259^{cal},8.$$

soit pour 1 molécule :

Chaleur de combustion moléculaire du β-naphtol :	
1° A volume constant..............	$1189^{Cal},4$
2° A pression constante............	$1190^{Cal},3$
Chaleur de formation moléculaire....	$+ \ 28^{Cal},7$

On voit, d'après ces déterminations, que, pas plus que l'isomérie ortho, méta, para dans la série benzénique, l'isomérie α — β, dans la série naphtalénique, n'entraîne de variations notables dans les chaleurs de formation.

D'autre part, la formation des naphtols à partir du naphtalène

$$C^{10}H^8 \text{ crist.} + O = C^{10}H^8O \text{ crist.}$$

est accompagnée d'un dégagement de $53^{Cal},3$ pour l'α et de $51^{Cal},5$ pour l'isomère β, quantité nettement supérieure à la chaleur de formation du phénol à partir du benzène ($38^{Cal},6$), comparable au contraire à la formation du paracrésol liquide, au moyen du toluène liquide, soit $50^{Cal},6$.

Si nous cherchons maintenant quelle est la quantité de chaleur mise en jeu dans la nitrosation de ces composés, nous trouvons que la réaction

$$C^{10}H^7OH \text{ sol.} + AzO^2H \text{ diss.} = H^2O \text{ liq.} + C^{10}H^6\langle{}^{OH}_{AzO} \text{ sol.}$$

dégage respectivement

Cal	
26,2	pour l'α-nitroso-α-naphtol,
22,6	pour le β-nitroso-α-naphtol,
24,8	pour l'α-nitroso-β-naphtol.

L'ensemble de cette étude sur les oximes de quinone permet d'établir quelques conclusions générales :

1° La formation d'une quinonoxime, à partir de l'hydroxylamine et d'une quinone ou par l'action de l'acide azoteux sur un phénol, représente dans tous les cas une réaction exothermique, la nitrosation d'un phénol dégageant toujours plus de chaleur que l'oximation de la quinone correspondante.

On trouve, en effet, comme chaleurs dégagées

	Formation	
	par oximation d'une quinone.	par nitrosation d'un phénol.
	Cal	Cal
Nitrosophénol	18,9	25,9
Nitrosothymol	15,2	18,6
α-nitroso-α-naphtol	13,1	26,2
β-nitroso-α-naphtol	16,1	22,6
α-nitroso-β-naphtol	14,8	24,8

Les réactions inverses sont naturellement endothermiques, ce qui est d'accord avec les faits, attendu que les quinones ni les phénols ne peuvent être régénérés de ces composés par hydrolyse.

2° Si l'on compare les deux réactions suivantes exprimant deux modes d'action différents de l'hydroxylamine sur la quinone : l'oximation

$$C^6H^4O^2 \text{ sol.} + AzH^2OH \text{ sol.} = C^6H^4OAzOH \text{ sol.} + H^2O \text{ liq.} \ldots\ldots \quad +18^{Cal},9$$

et la réduction

$$C^6H^4O^2 \text{ sol.} + 2AzH^2OH \text{ sol.} = C^6H^6O^2 \text{ sol.} + Az^2 + 2H^2O \text{ liq.} \ldots\ldots \quad +124^{Cal},7$$

on s'explique, par la considération des chaleurs dégagées, que la seconde réaction se produise presque exclusivement et instantanément par l'action de la base libre sur la benzoquinone. La réduction de la thymoquinone, bien que

moins rapide, s'effectue également bien par cette méthode. J'ai montré, d'autre part, que ce mode de réduction peut être appliqué avec avantage à la préparation de la tétrachlorohydroquinone.

Avec l'α-naphtoquinone, il est nécessaire de chauffer et l'on n'obtient pas d'ailleurs l'hydroquinone correspondante, mais directement la monoxime, comme je m'en suis assuré.

3° Si l'on se place maintenant au point de vue de l'isomérie des nitrosophénols ou quinonoximes avec les dérivés nitrés des carbures aromatiques, on constate une différence très notable dans les chaleurs de formation, comme le montre le Tableau suivant :

		Chaleur de formation.
		Cal
Nitrobenzène	$C^6H^5AzO^2$ solide..............	+ 7,8
p.-nitrosophénol	$C^6H^4\langle^{OH}_{AzO}$ solide.........	+ 22,9
Nitronaphtalène	$C^{10}H^7AzO^2$ solide..........	— 6,5
α-nitroso-α-naphtol	$C^{10}H^6\langle^{OH}_{AzO}$ solide....	+ 18,0
β-nitroso-α-naphtol		+ 14,4
α-nitroso-β-naphtol		+ 14,8

Si l'isomérie dite *de position* n'entraîne point de variation notable dans l'énergie des molécules chimiques, les exemples qui précèdent démontrent une fois de plus qu'il n'en est pas de même quand l'isomérie tient à l'existence de fonctions différentes.

Les nitrosophénols sont donc nettement plus exothermiques que les dérivés nitrés des carbures aromatiques.

La formation d'un nitrosophénol à partir d'un carbure nitré représenterait donc une réaction exothermique. On aurait ainsi pour la transformation du nitronaphtalène en α-nitroso-α-naphtol

$$C^{10}H^7AzO^2\text{sol.} = C^{10}H^6\langle^{OH}_{AzO}\ \text{sol...}\quad +24^{Cal},5.$$

Cette réaction n'a pas été effectuée jusqu'ici, mais M. Grœbe (¹) a montré récemment que les dinitronaphtalènes 1-8 et 1-5 subissent un changement moléculaire analogue et se transforment facilement, par l'action de l'acide sulfurique à 40°-50°, en nitronitrosonaphtols

$$C^{10}H^{6}\left\langle\begin{matrix}AzO^{2}\\AzO^{2}\end{matrix}\right. = C^{10}H^{5}\begin{matrix}/AzO^{2}\\-AzO\\ \backslash OH\end{matrix}$$

4° On peut également calculer la chaleur de formation des nitrophénols à partir des nitrosophénols, transformation qui s'opère avec la plus grande facilité.

La fixation d'oxygène pour le nitrosophénol

$$C^{6}H^{4}\left\langle\begin{matrix}OH\\AzO\text{ sol.}\end{matrix}\right. + O = C^{6}H^{4}\left\langle\begin{matrix}OH\\AzO^{2}\text{ sol.},\end{matrix}\right.$$

dégage $26^{Cal},3$.

Cette réaction, dans laquelle un atome d'oxygène s'ajoute simplement à la molécule, est comparable à la formation d'un acide au moyen d'un aldéhyde, qui s'opère avec un dégagement de 60^{Cal} à 65^{Cal}, ou à la génération d'un phénol à partir d'un hydrocarbure (40^{Cal} à 60^{Cal}).

La fixation directe d'un atome d'oxygène sur l'atome d'azote du nitrosophénol représente donc un phénomène thermique bien plus faible que dans le cas où cet oxygène est fixé sur le carbone.

5° Enfin, MM. Matignon et Deligny (²), dans leurs intéressantes recherches sur les dérivés nitrosés des bases organiques, ont montré que l'introduction, dans ces composés, d'un groupe nitrosé AzO fixé à un atome de carbone, abaisse la chaleur de combustion de 15^{Cal}.

Dans le but de vérifier si cette relation s'appliquait aux

(¹) *D. ch. G.*, t. XXXII, p. 2876.

(²) *Comptes rendus*, t. CXXV, p. 1103; 1897.

nitrosophénols, j'ai comparé les chaleurs de combustion de ces composés à celles des phénols générateurs. En faisant la différence des deux nombres, on trouve

	Différence.
	Cal
Phénol	20,6
Thymol	14,7
α-naphtol	22,0
α-naphtol	18,1
β-naphtol	20,6

Ces nombres sont pour la plupart plus voisins de 20 que de 15, et la relation signalée par MM. Matignon et Deligny ne me paraît pas devoir être appliquée ici.

Au contraire, si l'on prend comme termes de comparaison, non les phénols mais les quinones, on trouve

	Chaleurs de combustion.	Différence.
Benzoquinone	658,4	57,0
Nitrosophénol	715,4	
Thymoquinone	1274,6	60,7
Oxime	1335,3	
α-naphtoquinone	1103,7	62,8
Oxime	1166,5	
β-naphtoquinone	1110,3	59,4
α-oxime	1169,7	
β-naphtoquinone	1110,3	60,1
β-oxime	1170,3	

Ces nombres sont suffisamment concordants pour que l'on puisse conclure que le remplacement d'un atome d'oxygène quinonique par le résidu bivalent AzOH élève la chaleur de combustion de 60^{Cal} environ.

DEUXIÈME PARTIE.

CHAPITRE V.

LES QUINHYDRONES.

On donne le nom de *quinhydrones* à des produits généralement bien cristallisés, à reflets mordorés, que l'on obtient par trois voies bien différentes :

1° En réduisant incomplètement les quinones ;

2° En oxydant incomplètement les hydroquinones ;

3° Enfin, en combinant entre elles les quinones et les hydroquinones.

Le type des combinaisons de ce genre est la benzoquinhydrone, ou quinon vert, découverte par Wöhler en 1844. La constitution de ce composé, bien qu'elle ait fait l'objet de nombreux travaux, n'est pas encore établie avec certitude. Pour la résoudre, il faut élucider les deux points suivants :

1° Sans rien préjuger de la nature de cette combinaison, résulte-t-elle de l'union à molécules égales des deux composants, ou bien y a-t-il prépondérance de l'un d'entre eux?

2° La benzoquinhydrone doit-elle être considérée comme une simple combinaison moléculaire ou comme une combinaison réelle et, dans ce dernier cas, quelle formule de constitution convient-il de lui attribuer?

J'examinerai successivement ces deux questions.

1° *Proportions relatives de quinone et d'hydroquinone qui concourent à la formation de la benzoquinhydrone.* — La facilité avec laquelle on peut, en partant de la quinhydrone, passer soit à la quinone, soit à l'hydroquinone, montre qu'elle est un produit intermédiaire entre ces deux composés. Wöhler le premier ([1]) la considéra

---

([1]) *Annalen*, t. LI, p. 53.

comme une combinaison à molécules égales. Cette conception, après avoir été longtemps tenue pour exacte, fut combattue par Wichelhaus, et un long débat s'engagea entre ce savant d'une part et Nietky, Hesse et Liebermann d'autre part (¹). Les arguments apportés par ces chimistes paraissent bien établir la constitution équimoléculaire de la quinhydrone.

Il m'a paru néanmoins intéressant de reprendre l'étude de cette question par d'autres méthodes, de manière à l'élucider complètement.

Les quinhydrones ne pouvant être purifiées par cristallisation, j'ai préparé de la benzoquinhydrone, en partant de produits purs et en me plaçant dans des conditions expérimentales telles qu'aucun des composants ne pût se déposer.

J'ai opéré de la manière suivante :

On dissout 10^{gr} de benzoquinone dans 300^{cc} d'alcool à 95°; d'autre part, on fait une solution de 20^{gr} de benzohydroquinone dans 40^{cc} d'alcool à 95°. On verse la seconde solution dans la première et on laisse reposer vingt-quatre heures. On sépare alors les beaux cristaux mordorés qui se sont déposés, on les lave avec un peu d'alcool, et on les essore entre deux doubles de papier à filtrer; enfin on enlève les dernières traces d'alcool en les exposant au-dessus de l'acide sulfurique. Le poids du produit obtenu a été de $17^{gr},50$. Le point de fusion de la substance est de 172° en tube capillaire (en chauffant rapidement),

J'ai dosé à la fois la quinone et le diphénol dans ce produit.

Dosage de la benzoquinone. — J'ai employé le procédé qui a été décrit plus haut avec détail (p. 525) et qui consiste dans la réduction par le mélange d'iodure de potassium et d'acide chlorhydrique.

(¹) *Berichte*, t. V, p. 849; t. X, p. 1604 et 2003; t. XII, p. 1500. — *Annalen*, t. CC, p. 232; t. CCXV, p. 125.

La solution de quinhydrone employée renfermait $1^{gr},0076$ dans 1000^{cc} ; l'hyposulfite correspondait à $1^{gr},1634$ d'iode par litre.

Voici les données expérimentales :

	Volume de liqueur employé.	Hyposulfite.	Iode pour 100.
	cc	cc	
I..........	10	10,1	116,6
II..........	10	10,1	116,6
III..........	25	25,2	116,3

La réaction

$$C^6H^4O^2, C^6H^6O^2 + 2HI = 2C^6H^6O^2 + \;{}^2$$

demande

I pour 100........................ 116,5

Dosage de l'hydroquinone. — Il a été effectué par une réaction inverse de la précédente. J'ai montré, en effet (p. 529), que l'iode, en présence de bicarbonate de potassium, oxyde complètement l'hydroquinone.

J'ai opéré sur $0^{gr},2764$ de benzoquinhydrone qui ont demandé pour l'oxydation $25^{cc},3$ de liqueur iodée contenant par litre $12^{gr},8$ d'iode, soit :

Trouvé : Iode pour 100 : 117,2 ; calculé : 116,5.

Ces résultats ne laissent aucun doute sur la constitution équimoléculaire de la benzoquinhydrone.

2° *Constitution des quinhydrones.* — Les différentes formules de constitution qui ont été proposées pour la quinhydrone ordinaire sont les suivantes :

1° Celle de Wichelhaus

$$C^6H^4\begin{cases} O-O-C^6H^4OH \\ O-O-C^6H^4OH \end{cases}$$

qui doit être rejetée ; elle suppose, en effet, que deux molécules de quinone et une seule d'hydroquinone concourent

à la formation de la quinhydrone, ce qui est contraire aux faits;

2° La formule de Grœbe

$$C^6H^4\begin{cases} O \text{———} O \\ OH \quad HO \end{cases}C^6H^4$$

3° Celle de Jackson et Oenslager qui font de ce composé une sorte d'hémiacétal :

$$\text{O} \quad \text{OH} \qquad \text{O} \quad \text{OH}$$

La formule de Grœbe est remarquable en ce qu'elle est symétrique. J'ai pensé qu'il était facile de vérifier si cette expression représentait réellement la constitution cherchée, en préparant des quinhydrones mixtes par des réactions métamères. En effet, si cette formule est exacte, l'union de la thymoquinone à l'hydroquinone donnera la quinhydrone mixte :

(A) $$\begin{matrix} CH^3 \\ C^3H^7 \end{matrix} C^6H^4\begin{cases} O \text{———} O \\ OH \quad OH \end{cases}C^6H^4$$

L'action inverse, au contraire, c'est-à-dire l'union de la benzoquinone à la thymohydroquinone, donnera le produit suivant :

(B) $$C^6H^4\begin{cases} O \text{———} O \\ OH \quad HO \end{cases}C^6H^2 \begin{matrix} CH^3 \\ C^3H^7 \end{matrix}$$

Les expressions (A) et (B) étant identiques, les substances le seront aussi. Or, Biltris, dans un but différent, a préparé des quinhydrones mixtes de ce genre. Il a notam-

ment effectué les réactions suivantes :

1...	Toluquinone sur hydrobenzoquinone
2...	Benzoquinone sur hydrotoluquinone
3...	Thymoquinone sur hydrobenzoquinone
4...	Benzoquinone sur hydrothymoquinone
5...	Thymoquinone sur hydrotoluquinone
6...	Toluquinone sur hydrothymoquinone

Pour la clarté de l'exposition, j'appellerai *directes* les réactions 1, 3, 5 dans lesquelles une quinone agit sur un paradiphénol de poids moléculaire plus faible. Les réactions 2, 4, 6 seront les réactions *inverses*.

L'expérience a montré que les réactions 1 et 2 donnent même produit; il en est de même respectivement pour 3 et 4, 5 et 6.

Les points de fusion et toutes les autres propriétés des produits préparés par les actions directe ou inverse sont identiques. Ces quinhydrones subissent, sous l'influence de la chaleur, ou par l'action de la vapeur d'eau, le même dédoublement. Biltris a observé, et j'ai vérifié le fait, que dans ce cas c'est toujours la quinone de poids moléculaire le plus élevé qui est mise en liberté. Ainsi, la quinhydrone mixte résultant de l'union de la quinone avec l'hydrothymoquinone, se décompose en thymoquinone et hydroquinone.

Ces résultats très intéressants sont susceptibles de deux interprétations différentes :

1° On peut admettre que l'identité des quinhydrones mixtes obtenues par les réactions directe et inverse, est une démonstration de l'exactitude de la formule de Grœbe;

2° D'après la seconde hypothèse, au contraire, la formation d'une quinhydrone mixte s'effectuerait de façon différente, suivant qu'on la prépare par voie directe ou par voie inverse. Dans le premier cas, il y aurait simplement *union* des deux composants; dans le second, au con-

traire, une *réaction préalable* se produirait qui aurait pour résultat de transformer le système inverse en système direct. Pour fixer les idées, soient les deux systèmes

A. Thymoquinone + hydrobenzoquinone,
B. Benzoquinone + hydrothymoquinone.

Dans la réaction A, il y aurait simplement combinaison des deux substances; dans B, au contraire, la benzoquinone enlèverait d'abord H^2 à l'hydrothymoquinone, la transformant en thymoquinone, en passant elle-même à l'état d'hydroquinone, de sorte qu'il y aurait retour au système A. L'identité des produits obtenus par ces deux réactions différentes serait ainsi facilement expliquée.

J'ai donc été amené à reprendre les expériences de Biltris.

J'ai constaté d'une manière générale que si les combinaisons directes s'obtiennent facilement, il n'en est point de même pour les inverses qui, souvent, examinées au microscope, ne se montrent pas homogènes, surtout si elles ont été obtenues à température relativement basse. Les points de fusion des combinaisons métamères sont identiques, mais j'ai vérifié qu'un mélange, contenant de la benzoquinhydrone, et de la thymoquinhydrone en proportions moléculaires, fond au même point que la thymoquinone-hydroquinone.

J'ai repris en particulier l'action de la thymoquinone sur l'hydrobenzoquinone déjà étudiée par Jackson et Oenslager, puis par Biltris, en opérant dans des conditions différentes.

Action de la thymoquinone sur l'hydroquinone.

On mélange 46^{cc} de solution de thymoquinone dans l'alcool à 95° contenant $2^{gr},46$ de produit (solution sensiblement saturée à 15°); on y ajoute 25^{cc} de solution alcoolique d'hydroquinone correspondant à $8^{gr},25$. Ce der-

nier composé est en notable excès par rapport à la thymoquinone; j'ai reconnu, en effet, que cette circonstance favorise le rendement, sans changer la nature du produit. On laisse reposer quinze heures, puis on sépare les cristaux qui se sont déposés. Ils sont colorés en rouge grenat, fondent à 138° et possèdent toutes les propriétés indiquées par Biltris.

Analyse. — Trouvé : C = 69,96, H = 6,96; calculé pour $C^{10}H^{12}O^2$, $C^6H^6O^2$: C = 70,07, H = 6,56.

On obtient également ce composé en exposant sous une cloche, à la température ordinaire, deux soucoupes renfermant l'une de la thymoquinone, l'autre de l'hydrobenzoquinone.

Action de la benzoquinone sur l'hydrothymoquinone.

J'ai fait plusieurs essais :

1° *Réaction à molécules égales.* — On dissout à une douce chaleur $0^{gr},54$ de benzoquinone dans 10^{cc} d'alcool à 60°; on verse cette liqueur dans une solution tiède de $0^{gr},83$ d'hydrothymoquinone dans 10^{cc} d'alcool à 60°. On laisse reposer pendant plusieurs heures, on trouve alors deux sortes de cristaux : les uns jaunes, fusibles à 45° et possédant toutes les propriétés de la thymoquinone; les autres d'un rouge grenat fondant à 138° et possédant la composition et toutes les propriétés de la thymoquinone-hydroquinone.

Si l'on dissout à l'aide de la chaleur $1^{gr},37$ de la quinhydrone mixte thymoquinone-hydroquinone dans 20^{cc} d'alcool à 60° et qu'on laisse refroidir, on observera les mêmes faits dont je viens de parler.

La solution alcoolique séparée des cristaux fournit par évaporation, dans les deux cas, outre la combinaison rouge, des cristaux blancs d'hydroquinone ordinaire.

2° *Action de 2 molécules de benzoquinone sur 1 molécule d'hydrothymoquinone.* — On fait réagir, dans les

mêmes conditions, 2 molécules de benzoquinone sur 1 molécule d'hydrothymoquinone. Il se dépose de la thymoquinone fusible à 45° et des cristaux mordorés qu'on sépare facilement des précédents, en les lavant avec un peu de benzène. Ces cristaux fondent à 172° en tube capillaire; ils sont constitués par de la benzoquinhydrone, comme le montre l'analyse suivante :

Trouvé : $C = 65,66$, $H = 4,64$; calculé : $C = 66,05$, $H = 4,58$.

Ces expériences ne laissent aucun doute sur la manière dont s'effectue la réaction inverse; elles montrent nettement que, dans l'exemple considéré, il y a déshydrogénation de la thymohydroquinone par la benzoquinone. Cependant, cette démonstration n'est pas complète; on peut, en effet, lui faire l'objection suivante : les quinhydrones mixtes étant des corps peu stables, dissociés dans tous les solvants, quand on prépare les corps du système (benzoquinone + hydrothymoquinone) on peut admettre qu'il se forme d'abord par simple union des composants une quinhydrone mixte qui, se trouvant identique au produit de la réaction directe, se comporte de la même manière vis-à-vis des solvants et se dissocie en thymoquinone et hydroquinone. La présence de ces deux produits dans le liquide ne sera donc pas une preuve de leur production par déshydrogénation de l'un et réduction de l'autre.

Pour lever cette objection, j'ai opéré en l'absence de tout solvant, avec des corps secs et à la température ordinaire.

Si l'on broie dans un mortier un mélange de thymoquinone et d'hydroquinone en proportions moléculaires, on obtient immédiatement la coloration rouge grenat caractéristique de la thymoquinone-hydroquinone.

Au contraire, si l'on mélange, dans les mêmes conditions, la benzoquinone à l'hydrothymoquinone, on observe d'abord une coloration violette très foncée, en même temps

que se manifeste l'*odeur très nette de la thymoquinone* puis, au bout d'un temps variable suivant la température et les masses réagissantes, la teinte change peu à peu et devient identique à celle du produit de l'action directe.

Dans l'action directe, le produit atteint sa coloration définitive parce qu'il y a simplement union des deux composants; dans l'inverse, au contraire, la benzoquinone agissant sur l'hydrothymoquinone donne, dans une première phase, de la thymoquinone qui se combine au diphénol qui lui correspond, et de l'hydroquinone qui s'unit à la benzoquinone non transformée; la teinte violacée serait donc due à la production d'un mélange de thymoquinhydrone et de benzoquinhydrone qui réagissent ensuite, pour produire la thymoquinone-hydroquinone.

On observe des faits absolument analogues quand on étudie la formation de la quinhydrone mixte toluquinone-hydroquinone par les deux voies directe et inverse.

D'où la conclusion générale qu'une quinone déterminée réduit un paradiphénol correspondant à une quinone de poids moléculaire plus élevé.

Or ces déplacements réciproques ne peuvent être réglé que par les quantités de chaleur mises en jeu dans les réactions. Si l'on se reporte aux équations suivantes que j'ai établies au début de ce travail :

		Cal
Benzoquinone	$+ H^2 =$ hydrobenzoquinone...........	$+ 41,9$
Toluquinone	$+ H^2 =$ hydrotoluquinone.............	$+ 37,4$
Thymoquinone	$+ H^2 =$ hydrothymoquinone	$+ 35,0$

on voit qu'elles permettent d'expliquer tous les faits : la benzoquinone déshydrogénant l'hydrotoluquinone et l'hydrothymoquinone, la toluquinone à son tour déshydrogénant l'hydrothymoquinone.

Il m'a paru également utile d'appuyer cette conclusion par quelques faits caractéristiques. Pour cela, j'ai fait agir la benzoquinone dont la chaleur de réduction est de 41^{Cal},

sur la trichlorohydroquinone, la tétrachlorohydroquinone et l'hydrophénanthrènequinone. Ces trois diphénols sont formés, à partir des quinones correspondantes, avec des dégagements de chaleur respectivement égaux à

		Cal
Pour la	trichlorohydroquinone...........	22,3
»	tétrachlorohydroquinone.........	23,7
»	phénanthrènehydroquinone.......	12,7

Action de la benzoquinone sur la trichlorohydroquinone.

On dissout à froid $4^{gr},27$ (1 mol.) de trichlorhydroquinone dans 30^{cc} d'alcool à 95°; d'autre part, on fait une solution de $2^{gr},16$ de benzoquinone (1 mol.) dans 100^{cc} d'alcool à 95°. On mélange les deux liqueurs, on laisse en contact quelques minutes, puis on ajoute 700^{cc} d'eau; il se précipite immédiatement un beau corps cristallisé en paillettes jaunes. On le sépare et on le lave avec un peu d'alcool, puis avec un peu d'eau. Ces cristaux, dont on a recueilli $2^{gr},60$, fondaient à 164° (point de fusion de la trichloroquinone : 165°-166°).

Le dosage du chlore a fourni les résultats suivants :

	Trouvé.	Calculé.
Cl	50,0	50,3

Action de la benzoquinone sur la tétrachlorohydroquinone.

On dissout $0^{gr},5390$ de benzoquinone dans une quantité suffisante d'alcool à 95° et l'on verse cette liqueur dans une solution de $1^{gr},2393$ d'hydrochloranile dissous dans un peu d'alcool (l'hydrochloranile est en léger excès). Le mélange des deux liquides, d'abord limpide, laisse bientôt déposer de belles paillettes dorées. Quand celles-ci ne paraissent plus augmenter en quantité, on filtre sur un double filtre préalablement lavé à l'alcool. Le précipité est lavé avec un peu d'alcool et séché au-dessus de l'acide sulfurique. On a recueilli ainsi $0^{gr},8348$ de produit (théo-

rie, $1^{gr},227$). Cette substance est identique au chloranile; elle donne notamment, par réduction, de la tétrachlorohydroquinone fusible à 234°.

Dans les deux réactions qui précèdent, le déplacement des quinones à chaleur de réduction plus faible n'est point complet.

Voici un exemple d'une réaction intégrale.

Action de la benzoquinone sur l'hydrophénanthrènequinone.

On fait réagir à froid la quinone ordinaire ($0^{gr},9947$) sur un excès d'hydrophénanthrènequinone ($2^{gr},5777$). Ces deux corps sont dissous séparément dans l'alcool à 95° et les deux solutions limpides sont mélangées (volume total des liqueurs alcooliques $= 160^{cc}$). Il se dépose bientôt des cristaux jaunes de phénanthrènequinone. On filtre, on lave à l'alcool et l'on recueille ces cristaux. Ils possèdent toutes les propriétés de la phénanthrènequinone. Leur analyse a donné :

	gr
Substance......................	0,1618
CO^2..........................	0,4784
H^2O..........................	0,0630

Soit

	Trouvé.	Calculé pour $C^{14}H^8O^2$.
C................	80,63	80,76
H................	4,32	3,84

Le liquide filtré est additionné de 800^{cc} d'eau, il se précipite une nouvelle quantité de phénanthrènequinone en même temps que l'excès d'hydrophénanthrènequinone. On filtre de nouveau; les liqueurs sont étendues à 1000^{cc}; elles sont encore teintées en jaune par un peu de phénanthrènequinone dissoute, mais ne contiennent pas trace de benzoquinone; en effet, l'action du mélange d'iodure de potassium et d'acide chlorhydrique ne détermine pas la

mise en liberté d'iode. Ce fait paraît indiquer déjà que la réaction est complète. J'ai d'ailleurs dosé l'hydroquinone en solution, au moyen de l'iode, en présence du bicarbonate de potassium.

Voici le résultat des dosages (la liqueur iodée correspondait à $14^{gr},53$ d'iode pour 1000^{cc}) :

	I.	II.
Volume du liquide mis en œuvre...	50^{cc}	100^{cc}
Iode employé.....................	8,0	16,0
Hydroquinone contenue dans 1000^{cc} de liqueur.....................	$1^{gr},0068$	$1^{gr},0068$

Les $0^{gr},9947$ de quinone employés correspondent à $1^{gr},0137$ d'hydroquinone. La quantité d'hydroquinone trouvée a donc été les 99,38 pour 100 de la quantité calculée.

La réaction s'effectue intégralement d'après l'équation

$$\begin{matrix} C^6H^4-COH \\ | \qquad\quad \| \\ C^6H^4-COH \end{matrix} + C^6H^4O^2 = \begin{matrix} C^6H^4-CO \\ | \qquad\quad | \\ C^6H^4-CO \end{matrix} + C^6H^6O^2.$$

Cette réaction se solde par $+29^{Cal},2$.

Les déterminations thermochimiques, en donnant la mesure de l'affinité des diverses quinones pour l'hydrogène, jettent donc un jour particulier sur la question des quinhydrones mixtes. Elles amènent à la conclusion générale suivante :

Une quinone ne peut s'unir directement à un paradiphénol, pour former une quinhydrone, que dans le cas où sa chaleur de réduction est inférieure à celle de la quinone correspondant au paradiphénol en question.

Il reste maintenant à étudier la question de la constitution des quinhydrones. Pour la discuter, il importe d'abord de tenir compte de la stabilité de ces composés.

La benzoquinhydrone est considérée comme la plus

stable de toutes. Or, M. Berthelot (¹) a montré par une étude thermochimique approfondie que cette combinaison n'existe pour ainsi dire qu'à l'état solide et qu'elle se dissocie par la dissolution. Cette dissociation est rendue très apparente, si l'on chauffe la benzoquinhydrone en tube scellé au bain-marie avec du benzène; la quinone se dissout dans le benzène, l'hydroquinone, au contraire, reste insoluble. Cette expérience est due à Liebermann.

Le même savant a montré que la thymoquinhydrone n'existe qu'à l'état solide; si l'on évapore ses solutions, les cristaux bleus de thymoquinhydrone ne se forment qu'après l'évaporation *complète* du solvant.

Les quinhydrones mixtes sont également très peu stables :

La toluquinone-hydroquinone perd de la toluquinone par simple exposition à l'air : sa solution aqueuse épuisée par le benzène lui cède de la toluquinone, l'éther enlève ensuite l'hydroquinone.

La thymoquinone-hydroquinone triturée avec du benzène à froid lui cède également de la thymoquinone.

Enfin, j'ai préparé une quinhydrone mixte résultant de l'union de l'α-naphtoquinone à l'hydroquinone; ce composé n'est stable qu'en présence d'un excès d'hydroquinone et se décompose immédiatement par l'action d'un solvant quelconque de l'un des deux corps.

J'ajouterai, enfin, que les déterminations cryoscopiques et tonométriques qui ont été effectuées dans cette série par M. Biltris mettent également en évidence la dissociation des quinhydrones en solution.

Dans ces conditions, il semble bien que l'hypothèse la plus logique consiste à considérer les quinhydrones comme de simples combinaisons moléculaires. Néanmoins, si l'on veut leur attribuer une constitution, la formule proposée

(¹) *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. VII, p. 204; 1886.

devra tenir compte de ce fait, qui a été mis en évidence par Nietzky : à savoir que les quinones s'unissent à deux molécules d'un phénol monovalent, pour donner des phénoquinones, composés absolument analogues aux quinhydrones par leur coloration et leurs propriétés. La formule de Grœbe

$$C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} O - O \\ OH\ HO \end{matrix} \right\rangle C^6H^4$$

est incapable d'expliquer ce fait, elle devra donc être rejetée.

Les formules de Jackson et Oenslager, pour la phénoquinone et la quinhydrone,

HO OC⁶H⁵ — C⁶H⁵O OH

Phénoquinone.

O OH — O OH

Quinhydrone.

sont, au contraire, satisfaisantes et représentent bien la quinhydrone ordinaire comme n'étant qu'un type particulier de phénoquinone.

On peut leur faire cependant plusieurs reproches :

1° Jackson et Oenslager ont préparé toute une série d'hémiacétals de constitution analogue à celles attribuées par eux à la phénoquinone et à la quinhydrone, et aucun de ces composés n'est coloré ; ils sont d'ailleurs notablement plus stables.

2° Ces formules n'expliquent point la coloration des corps qu'elles représentent, coloration qui s'accorderait mieux, d'après les idées généralement reçues, avec l'intégrité des fonctions quinoniques CO.

3° Enfin, tous les hémiacétals préparés par Jackson et Oenslager sont dérivés de quinones tétrasubstituées et il

ne semble pas qu'on ait jusqu'ici réussi à préparer de quinhydrones au moyen de quinones tétrasubstituées.

Les faits connus me paraissent pouvoir être interprétés plus facilement par les constitutions suivantes :

Phénoquinone. Benzoquinhydrone.

Ces composés seraient ainsi de simples combinaisons d'addition formées par rupture des doubles liaisons. Les formules proposées expliqueraient à la fois la coloration des corps, leur instabilité et leur génération par deux molécules de phénol monovalent et une de diphénol, s'unissant à une seule molécule de quinone.

A l'appui de cette hypothèse je ferai remarquer que la plupart des réactions des paraquinones, notamment l'action des halogènes, des hydracides et des amines, sont interprétées par la formation préalable de produits d'addition.

Les phénoquinones et les quinhydrones seraient des produits de ce genre doués d'une stabilité plus marquée, bien que faible.

TROISIEME PARTIE.

CHAPITRE VI.

QUINONES A POIDS MOLÉCULAIRE ÉLEVÉ.

J'étudierai dans ce Chapitre les quinones dérivées du naphtalène, de l'anthracène, du phénanthrène et du rétène.

Il existe deux quinones isomériques dérivées du naphtalène : l'α-naphtoquinone odorante, volatile avec la vapeur d'eau, qui est considérée comme une quinone vraie, et la β-naphtoquinone qui appartient au contraire, comme nous l'avons vu, à la série des orthoquinones.

L'α-naphtoquinone s'éloigne cependant des paraquinones par son faible pouvoir déshydrogénant. Elle n'oxyde point la phénylhydrazine et j'ai montré plus haut que l'hydroxylamine libre ne la réduit point, mais la transforme en oxime. Il eût été intéressant de déterminer la chaleur de réduction de cette quinone; malheureusement, malgré de très nombreux essais de réduction, il m'a été impossible d'obtenir l'α-hydronaphtoquinone dans un état de pureté suffisant pour les mesures thermochimiques. J'ai été plus heureux avec la phénanthrènequinone.

α-naphtoquinone : $C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CO-CH \\ \quad\ \ \| \\ CO-CH\end{matrix}\right.$. — Cette substance a été préparée en oxydant, par le mélange chromique, le chlorhydrate d'α-amido-α-naphtol; après deux cristallisations dans l'alcool, elle fondait à 125° et donnait une bonne analyse.

La combustion a dégagé par gramme :

6983,9, 6989,5 et 6978,8; en moyenne : $6984^{cal},0$.

Soit, pour une molécule, $C^{10}H^6O^2 = 158$:

Chaleur de combustion à volume constant.....	$1103^{Cal},4$
» à pression constante...	$1103^{Cal},7$
Chaleur de formation moléculaire.............	$+46^{Cal},8$

β-naphtoquinone : $C^6H^4\langle{}^{CO-CO}_{CH-CH}$. — Ce composé a été obtenu en oxydant à 0° le sulfate d'α-amido-β-naphtol et purifié par cristallisation dans l'éther; il se décompose à 114°-120°.

Deux combustions en ont été faites qui ont donné, pour 1^{gr} de matière :

7027,2, 7023,8; en moyenne : $7025^{cal},5$.

Soit, pour la molécule :

Chaleur de combustion à volume constant.....	$1110^{Cal},0$
» à pression constante...	$1111^{Cal},3$
Chaleur de formation.......................	$+39^{Cal},7$

La chaleur de formation de l'α-naphtoquinone est donc plus élevée (de 7^{Cal} environ) que celle de son isomère β. Par suite, la formation de ces composés, à partir du naphtalène, représente une réaction plus exothermique pour l'α que pour la β-naphtoquinone; cela s'accorde bien avec ce fait que, dans l'oxydation du naphtalène par l'acide chromique, il se produit la quinone α à l'exclusion de la β-naphtoquinone.

Anthraquinone : $C^6H^4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C^6H^4$. — Elle dérive de l'anthracène par oxydation. Le produit sur lequel j'ai opéré était en belles aiguilles sublimées, fusibles à 281°.

La combustion de 1^{gr} a dégagé :

7431,0, 7442,9 et 7452,8; en moyenne : $7442^{cal},2$.

Soit, pour une molécule, $C^{14}H^8O^2 = 208$:

Chaleur de combustion à volume constant.....	$1547^{Cal},9$
» à pression constante...	$1548^{Cal},5$
Chaleur de formation.......................	$+47^{Cal},7$

On en déduit la chaleur de formation à partir de l'anthracène

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CH\\|\\CH\end{matrix}\right\rangle C^6H^4\,\text{sol.} + O^3$$

$$= H^2O\,\text{liq.} + C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle C^6H^4\,\text{sol} \ldots\ldots \quad +159^{Cal},1$$

Phénanthrènequinone : $\begin{matrix}C^6H^4 - CO\\|\qquad\quad|\\C^6H^4 - CO\end{matrix}$. — Cette quinone, qui est isomérique avec la précédente, a été purifiée par plusieurs cristallisations dans l'acide acétique bouillant. Elle fondait à 196°.

Trois combustions en ont été faites qui ont donné pour 1^{gr} :

7444,4, 7444,9 et 7430,9; en moyenne : $7439^{cal},7$

et pour 1 mol. $= 208^{gr}$:

Chaleur de combustion	à volume constant.....	$1547^{Cal},4$
»	à pression constante...	$1548^{Cal},0$

ce qui donne pour la chaleur de formation

$$C^{14} + H^8 + O^2 = C^{14}H^8O^2\,\text{sol} \ldots\ldots\ldots\ldots \quad +48^{Cal},2$$

La phénanthrènequinone et l'anthraquinone ont donc même chaleur de formation.

Hydrophénanthrènequinone : $\begin{matrix}C^6H^4 - COH\\|\qquad\quad\|\\C^6H^4 - COH\end{matrix}$. — Les orthoquinones se différenciant très nettement des paraquinones, au point de vue chimique, il était intéressant d'essayer de déterminer thermochimiquement l'intensité de la fonction quinonique dans ces composés, c'est-à-dire leur chaleur de réduction. Malheureusement, les diphénols correspondant à ces composés n'ont été pour la plupart qu'entrevus et sont très difficiles à obtenir.

Néanmoins, j'ai pu préparer la phénanthrènehydroqui-

none dans un état de pureté suffisant pour une détermination thermochimique.

J'ai suivi, pour la préparation de ce corps, le procédé indiqué par Grœbe, en le modifiant légèrement. J'ai opéré de la manière suivante :

On dissout au bain-marie 50gr de phénanthrènequinone dans 1500cc d'alcool. Dans la liqueur chaude, on fait passer pendant plusieurs heures un courant d'anhydride sulfureux jusqu'à saturation. On filtre après refroidissement et l'on soumet à la précipitation fractionnée par l'eau saturée d'acide carbonique. On sépare les premières portions qui sont colorées en jaune; dès que le précipité devient blanc, on ajoute un excès de solution carbonique, on filtre et l'on essore dans une atmosphère de gaz carbonique, on lave le produit avec une solution aqueuse du même gaz. Il importe de protéger constamment la substance contre le contact de l'oxygène de l'air. Pour cela, j'ai fait toutes ces opérations dans une cloche constamment pleine de CO^2.

Le produit étant bien essoré est séché dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique, à la température ordinaire. On obtient ainsi des paillettes légèrement grisâtres qui ont donné à l'analyse les résultats suivants :

Trouvé : $C = 80,21$, $H = 5,12$;

Calculé pour $C^{14}H^{10}O^2$: $C = 80,00$, $H = 4,76$.

Ce produit a été brûlé dans la bombe. J'ai trouvé pour 1 gramme :

7626,6, 7645,3; soit en moyenne : $7635^{cal},9$

Soit pour la molécule :

Chaleur de combustion à volume constant.......	$1603^{Cal},5$
Chaleur de combustion à pression constante.....	$1604^{Cal},3$

ce qui donne pour la chaleur de formation par les éléments

$$C^{14} + H^{10} + O^2 = C^{14}H^{10}O^2 \text{ sol.} \ldots\ldots \quad +60^{Cal},9.$$

Rétènequinone : $C^{18}H^{16}O^2$. — La rétènequinone est

l'isopropylphénanthrènequinone. Ce composé a été purifié par plusieurs cristallisations dans l'acide acétique; il fondait à 197°.

La combustion a donné pour 1 gramme :

8174,0, 8161,4, 8169,0; moyenne : 8168,1.

On en déduit, pour une molécule, les valeurs suivantes :

Chaleur de formation à volume constant........	$2156^{Cal},4$
Chaleur de formation à pression constante......	$2158^{Cal},0$

et pour la chaleur de formation

$$C^{18} + H^{16} + O^2 = C^{18}H^{16}O^2 \text{sol} \ldots\ldots \quad +91^{Cal},4.$$

La connaissance des chaleurs de formation de ces composés ne permet pas d'apporter un argument décisif pour ou contre la constitution dicétonique des quinones. En effet, les dicétones dérivent des carbures saturés par fixation de O^2 et élimination de $2\,H^2O$; au contraire, la production des quinones à partir des carbures aromatiques se fait avec élimination de H^2O et fixation de O^2. Les seuls composés qui soient, à ce point de vue, comparables aux quinones, sont les acides; or la valeur de substitution de O^2 à H^2 dans les acides aromatiques est une quantité qui varie de $85^{Cal},8$ (acide orthotoluique) à $102^{Cal},7$ (acide hydrocinnamique).

Pour les quinones, au contraire, on trouve une valeur bien plus faible et qui s'accroît d'ailleurs notablement avec le poids moléculaire comme le montre le Tableau suivant :

Substitution de O^2 à H^2 dans un carbure aromatique pour former les composés suivants :

	Cal
Benzoquinone....................	51,1
Toluquinone.....................	59,5
Thymoquinone....................	68,9
α-naphtoquinone.................	69,1
β »	62,5
Anthraquinone...................	90,1
Phénanthrènequinone.............	83,4
Rétènequinone...................	98,2

Un autre résultat intéressant consiste dans la comparaison des chaleurs de réduction de la phénanthrènequinone à celles des quinones vraies.

On a, en effet :

Phénanthrènequinone sol. + H^2
= Hydrophénanthrènequinone sol.... $+12^{Cal},7$.

Cette quantité est remarquablement plus faible que les nombres $41^{Cal},9$, $37^{Cal},4$ et $35^{Cal},0$ qui caractérisent respectivement la benzoquinone, la toluquinone, la thymoquinone.

Elle est, au contraire, comparable soit à la réduction de l'acétone en alcool isopropylique :

$$CH^3-CO-CH^3 \text{liq.} + H^2 = CH^3-CHOH-CH^3 \text{liq.}\ldots \quad +14^{Cal},3$$

soit à la transformation de l'acétone en pinacone :

$$2\,CH^3-CO-CH^3 \text{liq} + H^2 = \begin{array}{c} CH^3-COH-CH^3 \\ | \\ CH^3-COH-CH^3 \end{array} \text{sol.}\ldots \quad +18^{Cal},5.$$

Ce dernier nombre doit être diminué de la chaleur de fusion de la pinacone pour rendre les réactions comparables.

Ainsi donc, les déterminations thermochimiques confirment ce fait chimique que la phénanthrènequinone n'est pas comparable, comme oxydant, aux paraquinones benzéniques.

CHAPITRE VII.

LES OXYANTHRAQUINONES.

L'anthraquinone possède deux noyaux benzéniques; le remplacement des atomes d'hydrogène de ces noyaux par des oxhydriles phénoliques permet d'obtenir une série de composés qui a été très étudiée, parce qu'elle comprend plusieurs termes qui ont une grande importance dans l'industrie des matières colorantes, notamment l'alizarine et la purpurine.

L'étude de ces dérivés présentait au point de vue thermochimique un certain intérêt, à cause des différents modes de synthèse de ces composés.

Les recherches qui suivent ont porté sur une monoxyanthraquinone, une dioxy (alizarine), une trioxy (purpurine), une hexaoxy (acide rufigallique).

Monoxyanthraquinone : $C^6H^4\left<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right>C^6H^3(OH)$. — Le produit employé est une substance très pure fournie par Schuchardt. Il a donné à l'analyse les résultats suivants :

Trouvé : $C = 74,54$, $H = 3,81$; calculé : $C = 75,00$, $H = 3,57$.

La combustion dégage pour 1^{gr} :

6623,6, 6629,1, 6639,8; moyenne : 6630,8.

soit pour 1 molécule $C^{14}H^8O^3 = 224$:

Chaleur de combustion à volume constant.......	$1485^{Cal},3$
» à pression constante.....	$1485^{Cal},6$

et pour la chaleur de formation :

$$C^{14} + H^8 + O^3 = C^{14}H^8O^3 \text{ sol.} \ldots\ldots\ldots \quad +110^{Cal},6$$

On en déduit la chaleur de formation à partir de l'anthraquinone :

$$C^{14}H^8O^2 \text{ sol.} + O = C^{14}H^8O^3 \text{ sol.} \ldots\ldots \quad +62^{Cal},9$$

La synthèse de ce composé par l'anhydride phtalique et le phénol représente une réaction exothermique :

$$C^6H^4\left<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right>O \text{ sol.} + C^6H^5OH \text{ sol.}$$
$$= C^6H^4\left<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right>C^6H^3OH \text{ sol.} + H^2O \text{ liq.} \ldots\ldots \quad +33^{Cal},4$$

Dioxyanthraquinones : $C^6H^4\left<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right>C^6H^3(OH)^2$. — J'ai opéré sur un seul des dix isomères connus, l'alizarine.

La substance dont je me suis servi est un très beau produit sublimé venant de chez Kahlbaum et fondant à 289°.

L'analyse a fourni les résultats suivants :

Trouvé : C = 69,95, H = 3,49; calculé : C = 70,00, H = 3,33.

La combustion de 1^{gr} dégage :

6064,8, 6038,7, 6055,1; moyenne : $6052^{cal},9$.

Pour 1 mol. = 240^{gr}, on a :

Chaleur de combustion à volume constant.......	$1452^{Cal},7$
» à pression constante.....	$1452^{Cal},7$

La formation par les éléments dégage :

$$C^{14} + H^8 + O^4 = C^{14}H^8O^4 \text{ sol.} \ldots\ldots\ldots + 143^{Cal},5$$

L'introduction de deux atomes d'oxygène dans la molécule de l'anthraquinone correspond à une variation thermique de

$$C^{14}H^8O^2 \text{ sol.} + O^2 = C^{14}H^8O^4 \text{ sol.} \ldots\ldots + 95^{Cal},8$$

soit $47^{Cal},9$ par atome d'oxygène, nombre bien plus faible que celui qui correspond à l'introduction du premier atome.

La formation synthétique par l'anhydride phtalique et la pyrocatéchine représenterait de même une réaction exothermique :

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle O \text{ sol.} + C^6H^4(OH)^2$$
$$= C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle C^6H^2(OH)^2 \text{ sol.} \ldots\ldots\ldots\ldots + 15^{Cal},5$$

Trioxyanthraquinones : $C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle C^6H(OH)^3$. — J'ai étudié un isomère, la purpurine ou 1.2.3-trioxyanthraquinone. Ce composé, après purification par cristallisations répétées dans l'alcool, fondait à 253°-254°. Il a été analysé, puis brûlé dans la bombe.

Analyse. — Trouvé : C = 66,02, H = 3,51; calculé : C = 65,62, H = 3,12.

Combustion. — Trouvé pour 1^{gr} :

5500,2, 5483,1, 5494,0; moyenne : $5492^{cal},4$,

soit, pour 1 mol. = 256^{gr} :

Chaleur de combustion à volume constant.......	$1406^{Cal},0$
» à pression constante.....	$1405^{Cal},8$

ce qui donne pour la formation par les éléments :

$$C^{14} + H^8 + O^5 = C^{14}H^8O^5 \text{ sol} \ldots\ldots\ldots \quad +190^{Cal},4$$

L'introduction de 3 atomes d'oxygène dans l'anthraquinone pour former la purpurine correspond à une variation thermique de

$$C^{14}H^8O^2 \text{ sol.} + O^3 = C^{14}H^8O^5 \text{ sol.} \ldots \quad +142^{Cal},7$$

soit $47^{Cal},5$ pour chaque atome fixé.

Acide rufigallique (*hexaoxyanthraquinone*) :

$$C^6H(OH)^3\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C^6H(OH)^3.$$

Cet acide s'obtient en chauffant l'acide gallique avec de l'acide sulfurique. J'ai adopté, pour le purifier, la méthode suivante :

On chauffe le produit pendant un quart d'heure successivement avec de l'éther, puis de l'alcool, puis de l'eau. L'acide rufigallique humide ainsi obtenu est d'un rouge vif; séché à 120° jusqu'à poids constant, il acquiert une coloration cachou. Dans cet état, il a été soumis à l'analyse.

Trouvé : C = 55,12, H = 2,80; calculé : C = 55,26, H = 2,63.

Deux combustions en ont été faites dans la bombe, qui ont fourni pour 1^{gr} :

4119,3 et 4128,0; moyenne : $4123^{cal},6$,

soit, pour une molécule $C^{14}H^8O^8 = 304$:

Chaleur de combustion à volume constant.......	$1253^{Cal},6$
» à pression constante.....	$1252^{Cal},4$

et pour la formation par les éléments :

$$C^{14} + H^8 + O^8 = C^{14}H^8O^8 \text{ sol.} \ldots\ldots\ldots \quad +343^{Cal},8$$

Cette dernière valeur permet de calculer la formation à partir de l'anthraquinone :

$$C^{14}H^8O^2 \text{ sol.} + O^6 = C^{14}H^8O^8 \text{ sol.} \ldots\ldots \quad +296^{Cal},1$$

soit $49^{Cal},3$ par atome d'oxygène fixé.

D'autre part, on peut également écrire la réaction de production de ce composé aux dépens de deux molécules d'acide gallique :

$$2C^6H^2(OH)^3CO^2H \text{ sol.}$$
$$= C^6H(OH)^3\left\langle{CO \atop CO}\right\rangle C^6H(OH)^3 \text{ sol.} + 2H^2O \text{ liq.} \ldots\ldots \quad 15^{Cal},8$$

Les déterminations qui précèdent montrent que le mode de synthèse des oxyanthraquinones par l'anhydride phtalique et les différents phénols représente une réaction exothermique.

Si l'on examine d'autre part la formation de ces composés, à partir de l'anthraquinone, on trouve des nombres comparables à la formation des phénols au moyen des carbures. L'addition d'un atome d'oxygène à la molécule de l'anthraquinone représente en moyenne, comme nous l'avons vu plus haut, un dégagement de 48^{Cal}, exception faite pour le premier terme ; c'est précisément un nombre très voisin pour le benzène et les phénols qui en dérivent :

$$C^6H^6 \text{ sol.} + O^2 = C^6H^6O^2 \text{ sol.} \ldots\ldots \quad + 2 \times 49,3$$

Le caractère des fonctions phénoliques est donc conservé dans les dérivés oxhydrilés de l'anthraquinone.

Conclusions.

1° La fonction *paraquinone* ou *quinone vraie* est essentiellement caractérisée par le dégagement de chaleur qui accompagne la fixation de deux atomes d'hydrogène. Cette quantité que j'appelle *chaleur de réduction* décroît avec

le poids moléculaire, tout en restant de beaucoup supérieure à celle qui correspond à la fixation de H^2 sur les aldéhydes ou les acétones.

Au contraire, la fixation de H^2 sur les *orthoquinones* est caractérisée par un phénomène thermique du même ordre que celui qui accompagne la transformation de l'acétone en alcool isopropylique ou en pinacone.

L'histoire chimique de ces composés qui représente les paraquinones comme oxydantes, à l'exclusion des orthoquinones, est donc d'accord avec les déterminations thermochimiques.

2° Dans les dérivés chlorés de la benzoquinone et de l'hydrobenzoquinone, la valeur thermique de substitution d'un atome de chlore à un atome d'hydrogène décroît à mesure que le chlore s'accumule dans la molécule.

La chaleur de réduction des quinones chlorées varie dans le même sens et décroît de la monochloroquinone au chloranile.

3° Le chloranile est comparable, au point de vue thermochimique, à un véritable chlorure d'acide bibasique. La facilité avec laquelle deux atomes de chlore de ce composé s'échangent contre deux oxhydriles, par l'action des alcalis, s'explique par le dégagement de chaleur considérable qui accompagne cette réaction.

4° L'acide chloranilique bibasique est un acide fort, décomposant les carbonates. Les deux oxhydriles phénoliques de cet acide empruntent une énergie particulière à leur situation entre un atome de chlore et un groupement carbonyle CO.

Les déterminations thermochimiques permettent de fixer exactement l'intensité des fonctions acides de ce composé. Elles montrent que chacune de ses fonctions phénoliques est comparable à celle de l'acide picrique.

La formation saline du chloranilate de sodium est comparable, au point de vue thermochimique, à celle de véri-

tables sels d'acides organiques bibasiques, comme les acides malonique, succinique, phtalique.

5° Outre l'hydrate à $4H^2O$ rouge, le chloranilate de sodium peut fournir un hydrate à $3H^2O$ brun. De ces deux hydrates, le premier se forme au-dessus de 35°, l'autre à la température ordinaire.

6° La trichlorhydroquinone et la tétrachlorhydroquinone forment des combinaisons moléculaires avec deux molécules d'acide acétique. Celles-ci sont stables en vases fermés, mais se décomposent lentement à l'air et plus rapidement à chaud, en perdant leur acide acétique.

7° La tétrachlorohydroquinone peut être avantageusement préparée en réduisant le chloranile par l'hydroxylamine libre qui agit comme réducteur et non comme base.

8° Un mélange d'iodure de potassium et d'acide chlorhydrique réduit instantanément les paraquinones, avec mise en liberté d'iode que l'on peut titrer avec beaucoup d'exactitude au moyen de l'hyposulfite. J'ai fondé sur cette réaction un procédé de dosage des quinones vraies qui s'applique non seulement à ces composés, mais aussi à leurs combinaisons peu stables, telles que phénoquinones et quinhydrones.

L'action inverse, à savoir la réaction de l'iode sur les hydroquinones, oxyde complètement les paradiphénols, à condition d'opérer en liqueur alcaline.

9° L'hydroxylamine réduit les paraquinones en dégageant une quantité de chaleur considérable.

10° L'oximation des quinones par l'hydroxylamine représente un phénomène thermique du même ordre que la nitrosation des phénols, bien que légèrement inférieur.

11° La substitution d'un groupe AzOH à un atome d'oxygène quinonique abaisse la chaleur de combustion de 60^{Cal} environ.

12° Les quinonoximes ou nitrosophénols sont de forma-

tion élémentaire plus exothermique que les carbures nitrés isomériques.

13° J'ai établi d'une façon définitive la constitution de la benzoquinhydrone, en y dosant à la fois ses deux composants. Ce composé résulte de l'union à molécules égales de la benzoquinone et de l'hydrobenzoquinone.

14° J'ai confirmé les expériences de Biltris sur les quinhydrones mixtes, mais j'ai démontré, par l'étude des réactions *directe* et *inverse*, effectuées non seulement par voie humide, mais aussi par voie sèche, que l'identité des produits obtenus dans les deux réactions métamères doit s'interpréter par le pouvoir déshydrogénant des quinones à poids moléculaire faible envers les paradiphénols à poids moléculaire élevé, le sens de la transformation étant d'ailleurs déterminé par les chaleurs de réduction des quinones considérées.

15° Les quinhydrones étant dissociées dans tous les solvants, on peut les considérer comme des combinaisons moléculaires. J'ai néanmoins proposé pour ces composés une formule de constitution qui me paraît s'accorder mieux avec les faits connus que les formules jusqu'ici en usage.

16° La formation des quinones à partir des hydrocarbures aromatiques est accompagnée d'un dégagement de chaleur qui croît avec le poids moléculaire; mais à poids moléculaire égal, la formation d'un acide à partir d'un hydrocarbure est plus exothermique que celle de la quinone isomérique.

17° Mes recherches sur la chaleur de formation des dérivés chlorés de la quinone et de l'hydroquinone m'ont amené à un procédé de dosage des éléments halogènes dans les matières organiques, qui s'est trouvé donner de bons résultats.

Voici les principales données thermochimiques contenues dans le présent travail :

	Cal
Benzoquinone sol. : $C^6H^4O^2$	45,4
Hydrobenzoquinone sol. : $C^6H^6O^2$	87,3
Toluquinone sol. : $C^6H^3(CH^3)O^2$	61,8
Hydrotoluquinone sol. : $C^6H^3(CH^3)(OH)^2$	99,2
Thymoquinone sol. : $C^6H^2(CH^3)(C^3H^7)O^2$	82,4
Hydrothymoquinone sol. : $C^6H^2(CH^3)(C^3H^7)(OH)^2$	117,6
Monochloroquinone sol. : $C^6H^3ClO^2$	56,0
Chlorhydroquinone sol. : $C^6H^3Cl(OH)^2$	95,6
» diss. : »	91,6
2-6-dichloroquinone sol. : $C^6H^2Cl^2O^2$	64,2
2-6-dichlorhydroquinone sol. : $C^6H^2Cl^2(OH)^2$	97,9
Trichloroquinone sol. : $C^6HCl^3O^2$	67,2
Trichlorhydroquinone sol. : $C^6HCl^3(OH)^2$	89,5
Tétrachloroquinone sol. : $C^6Cl^4O^2$	66,4
Tétrachlorhydroquinone sol. : $C^6Cl^4(OH)^2$	90,1
Acide chloranilique anhydre $C^6Cl^2O^2(OH)^2$	158,4
» hydraté $C^6Cl^2O^2(OH)^2 + 2H^2O$	161,8
Chloranilate de sodium. Formation par les éléments	267,3
» Formation saline (tout solide)	44,3
p-nitrosophénol sol. : $C^6H^4\left\langle\begin{matrix}AzO\\OH\end{matrix}\right\rangle$	22,9
p-nitrosothymol sol. : $\begin{matrix}CH^3\\C^3H^7\end{matrix}\rangle C^6H^2\left\langle\begin{matrix}OH\\AzO\end{matrix}\right\rangle$	56,2
α-nitroso-α-naphtol $C^{10}H^6\left\langle\begin{matrix}AzO\\OH\end{matrix}\right\rangle$ sol.	18,0
β-nitroso-α-naphtol $C^{10}H^6\left\langle\begin{matrix}AzO\\OH\end{matrix}\right\rangle$ sol.	14,4
α-nitroso-β-naphtol $C^{10}H^6\left\langle\begin{matrix}AzO\\OH\end{matrix}\right\rangle$ sol.	14,8
α-naphtol sol. : $C^{10}H^7OH$	30,5
β » sol. : $C^{10}H^7OH$	28,7
α-naphtoquinone sol. : $C^{10}H^6O^2$	46,3
β-naphtoquinone sol. : $C^{10}H^6O^2$	39,7
Phénanthrènequinone sol. : $C^{14}H^8O^2$	48,2
Hydrophénanthrènequinone sol. : $C^{14}H^{10}O^2$	60,9
Rétènequinone sol. : $C^{18}H^{16}O^2$	91,4
Anthraquinone sol. : $C^{14}H^8O^2$	47,7
Monoxyanthraquinone sol. : $C^{14}H^8O^3$	110,6
Alizarine sol. : $C^{14}H^8O^4$	143,5
Purpurine sol : $C^{14}H^8O^5$	190,4
Acide rufigallique sol. : $C^{14}H^8O^8$	343,8

TABLE DES MATIÈRES,

TOME XXI (7e SÉRIE).

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU TOME VINGT ET UN DE LA 7e SÉRIE.

28097 Paris. — Imprimerie Gauthier-Villars, quai des Grands-Augustins, 55.

